

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
1433092

Physicochemical Problems of Mineral Processing



Nr indeksu 32213X

ISSN 0137-1282

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
D2.12

ZESZYT/NO.

28

1994

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
28/1994

Instructions for preparation of manuscripts

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

1. Original papers dealing with principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal which appears once a year as proceedings of the Annual Symposium on Physicochemical Problems of Mineral Processing.
2. The manuscript should be sent to the Editor for reviewing before February 15 each year.
3. The manuscript can be written either in Polish or English. For publishing in other languages an approval of the Editor is necessary.
4. Contributors whose first language is not the language of the manuscript are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.
5. The manuscript should not exceed 10 pages.
6. Papers accepted for publication should be submitted for publication before April 15 in a "camera ready" form.
7. 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: 44 81 23, telex: 0712254 pwr pl.
E-mail: andrew@pwr.wroc.pl

Orders from abroad can be placed with
Ars Polona, Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa
Bank account number: PBK XIII Oddz. Warszawa, Nr 370 044-1195-139-11

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
28/1994

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 28, 1994

Wrocław 1994

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
zeszyt 28, 1994

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 

Wydanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych

Redaktor naukowy
Andrzej Łuszczkiewicz

Rada redakcyjna
Zofia Blaschke, Witold Charewicz, Janusz Girczys, Jerzy Iskra, Janusz Laskowski,
Janusz Lekki, Jan Drzymała, Andrzej Pomianowski (przewodniczący),
Sławomir Sobieraj, Jerzy Szczypa, Kazimierz Sztaba

Opracowanie redakcyjne
Alicja Kordas, Barbara Wachowska

Korekta
Marzena Łuczkiwicz, Ewa Sobesto, Barbara Wachowska

Projekt okładki
Wiesław Zajączkowski

Czytelników prosi się o zwrócenie uwagi na fakt, że począwszy od zeszytu nr 11 nazwa naszego czasopisma *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin* uległa zmianie na *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*

Adres Redakcji
Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej
pl. Teatralny 2, Wrocław
tel. 44 12 01, 44 12 02, fax: 44 81 23, telex: 0712254 pwr pl.
E-mail: @pwr.wroc.pl.
Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0137-1282

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ, WYBRZEŻE WYSPIAŃSKIEGO 27, 50-370 WROCŁAW

Ark. wyd. 18. Ark. druk. 15³/₈. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.
Oddano do druku w lipcu 1994 r. Druk ukończono w sierpniu 1994 r.
Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 452/94.

SPIS RZECZY

<i>Od Redakcji</i>	7
Lekki J.J. <i>Rola minerałów akcesorycznych we flotacji nieaktywowanego sfalerytu</i>	9
Nowak P., Chmielewski T. <i>Surface reactivity and collectorless flotation of galena</i>	21
Wierzchowski K. <i>Wpływ wybranych odczynników flotacyjnych na energię powierzchniową pirytu</i>	29
Yang Ao <i>The influence of grinding aids on the floatability of the fine cassiterite</i>	37
Akdemir Ü., Hiçyılmaz C. <i>Shear flocculation of chromite fines by amine</i>	47
Bilgen S., Wills B.A. <i>Hydrophobic aggregation of cassiterite by stirring</i>	55
Özbaş K.E., Hiçyılmaz C. <i>Concentration of barite and fluorite minerals of Eskisehir-Beylikahir district</i>	65
Małysa E., Sanak-Rydlowska S., Siekierka S. <i>Możliwości utylizacji mułu surowego zgromadzonego w osadniku ziemnym na terenie KWK „1 Maja”</i>	75
Lewowski T., Grodzicki A. <i>Wzbogacanie substancji słabo magnetycznych za pomocą miniseparatora zbudowanego na magnesach trwałych</i>	85
Baláž P., Briančin J. <i>New surface formation and agglomeration in mechanically activated sulphides</i>	91
Mulak W., Wawrzak D. <i>Skład i mikrostruktura fazy stałej po ługowaniu Ni₃S₂ w warunkach utleniających</i>	99
Jakubiak A., Szymanowski J. <i>Rozwój metod ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych</i> ..	113
Chmielowski J., Pytlak M., Chwistek M., Woźnica A. <i>Akumulacja toru przez szczep drożdży <i>saccharomyces cerevisiae</i></i>	125
Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Cwalina B. <i>Wpływ chlorowania na wzrost mikroorganizmów degradujących substancje ropopochodne w gruncie</i>	137
Cwalina B., Bułaś L., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T. <i>Ługowanie metali z minerałów siarczkowych przez miksotroficzne bakterie utleniające siarkę i żelazo</i>	145
Jarosiński A. <i>Correlation between specific surface area of anhydrite obtained from phosphogypsum and mechanical properties of anhydrite cement</i>	153
Kowalczyk J. <i>Wpływ ultradźwięków na proces kwaśnego ługowania fosfogipsu opapatytowego</i>	159
Abdel-Aal E.A., Ibrahim I.A., Rasha M.M., Ismail A.K. <i>Hydrometallurgical processing of egyptian magnesite ore for production of magnesium sulphate</i>	165
Krysztafkiewicz A., Rager B., Maik M. <i>Wpływ modyfikacji powierzchni na właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej</i>	177
Domka L. <i>Modyfikowana kreda naturalna ze złoża Kornica jako napelniacz elastomerów</i>	187
Tomanec R., Milanowic J. <i>Mineral liberation and energy saving strategies in mineral processing</i>	195
Rzechuła J. <i>Gospodarcze wykorzystanie odpadowego ścierniwa z żużla pomiedziowego</i> ..	207

OD REDAKCJI

Oddajemy do rąk Czytelników kolejny numer naszego czasopisma, zawierający głównie referaty, które będą prezentowane i poddane dyskusji na XXXI Seminarium „Fizykochemiczne problemy mineralurgii”. Wszystkie przysłane referaty zostały ocenione przez co najmniej 2 recenzentów. Większość referatów wydrukowanych w języku angielskim, niezależnie od profesjonalnej korekty językowej dokonanej przez Wydawcę, została merytorycznie skorygowana przez dra inż. Tomasza Chmielewskiego z Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, któremu w tym miejscu pragniemy wyrazić gorące podziękowania. Zdając sobie sprawę, że prezentowane w referatach problemy mogą być kontrowersyjne, zachęcamy Czytelników do zgłaszania (najlepiej pisemnie) swoich uwag, zapytań i propozycji. Uwagi i zapytania, odpowiedzi autorów oraz komentarz edytora zamieścimy w następnym wydaniu naszego czasopisma. Niniejszy zeszyt zawiera 22 referaty poświęcone problemom wykorzystania różnych surowców mineralnych.

Poprzednie, XXX seminarium „Fizykochemiczne problemy mineralurgii” odbyło się w Borowicach koło Jeleniej Góry w dniach 20–22 września 1993. Fakt, że spotkanie to odbyło się po raz trzydziesty został zaznaczony jubileuszową dedykacją oraz podkreśleniem roli i działalności Profesora Andrzeja Pomianowskiego. Profesor Pomianowski, obecnie emerytowany profesor Polskiej Akademii Nauk, przyczynił się do utrzymania wysokiego poziomu naukowego naszych seminariów. Jubileusz naszych spotkań został także zaznaczony wspomnieniem, pióra inicjatora tych seminariów – Profesora Janusza Laskowskiego, zamieszczonym w poprzednim zeszycie tego czasopisma.

Poprzedni, 27 numer czasopisma *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, zawierający referaty prezentowane na XXX seminarium, ukazał się we wrześniu 1993 roku; został wydany przez Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, które od tego roku przyjęło nazwę: *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*. Zeszyt ten był dotowany przez Komitet Badań Naukowych, Komitet Górnictwa Polskiej Akademii Nauk oraz Zakład Przeróbki Kopalini i Odpadów Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. W kosztach partycypowały również inne instytucje państwowe i prywatne, a także uczestnicy seminarium – 40 osób reprezentujących wyższe uczelnie, organizacje naukowe, instytuty przemysłowe, zakłady przemysłowe i biura projektów.

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ
Redaktor

Wrocław, czerwiec 1994

Janusz J. LEKKI*

ROLA MINERAŁÓW AKCESORYCZNYCH WE FLOTACJI NIEAKTYWOWANEGO SFALERYTU

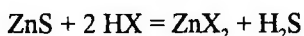
Badano syntetyczny wurcyt (β -ZnS) zawierający 30% sfalerytu (α -ZnS) oraz naturalne sfaleryty (α -ZnS „Bytom” i „Olkusz”). W wyniku statystycznych badań losowo wybranych ziarn, za pomocą mikrosondy rentgenowskiej ustalono, że zawarte w naturalnych sfalerytach metale tworzą minerały własne. Analiza w podczerwieni (IR ATR) produktów sorpcji ksantogenianu etylowego oraz testy flotowalności pokazały, że na syntetycznych minerałach β -ZnS wraz z α -ZnS ksantogenian nie sorbuje się; minerały te nie flotują. Produktem sorpcji ksantogenianu na powierzchni naturalnych sfalerytów są PbX_2 , X_2 i ZnX_2 i minerały te flotują. Termodynamiczna analiza wykazała, że z siarczków cynku jedynie bezpostaciowa forma ZnS_{ppt} na metastabilnych diagramach Eh-pH konstruowanych przy założeniu stabilności siarki, ma obszar dominacji ZnX_2 i flotuje, formy zaś krystaliczne β - i α -ZnS nie posiadające tego obszaru nie flotują. Pokazano, że diagramy fazowe układu ZnS-X uzupełnione takimi diagramami dla akcesorycznych minerałów siarczkowych wyjaśniają identyfikowane na powierzchni produkty oraz obserwowane zależności flotacyjne.

WPROWADZENIE

Siarczek cynku występuje w trzech odmianach, jako: bezpostaciowy (ZnS_{ppt}), wurcyt (β -ZnS) oraz sfaleryt (α -ZnS). Minerały naturalne na ogół zawierają domieszki o różnym charakterze: od podstawień diadochiowych (przy podobieństwie rozmiarów zastępowanie cynku w sieci krystalicznej metalami ziem rzadkich) do izomorficznych (kiedy tworzą się te same struktury minerałów podstawionych w obrębie struktury siarczku cynku). Domieszki te mogą występować również jako mechaniczne wtrącenia siarczków miedzi lub ołowiu. Żelazo, magnez, złoto, srebro itp. mogą znajdować się zarówno jako podstawienia izomorficzne, jak i mechaniczne. Najczęściej występującym metalem domieszkowym w siarczku cynku jest żelazo. Przyjęto uważać za małożelaziste sfaleryty zawierające do 10% tego metalu, pozostałe zaś za wysokożelaziste, aż do utworzenia odmiany nazywanej marmatytem ($(Fe, Zn)S$). Flotacja ksantogenianem siarczkowych minerałów cynku bez ich uprzedniej aktywacji jest przyczyną nieselektywnego rozdziału minerałów rudnych. Dlatego zarówno flotacja, jak i sam mechanizm hydrofobizacji stanowią przedmiot zainteresowania technologów i badaczy. Badania naukowe nie wykazały do dzisiaj, czy sfaleryt flotuje ksantogenianami tworząc ksantogenian cynku, czy jego flotowalność wywołują domieszki. Według Gaudina (1930) oraz

* Katedra Przeróbki Kopalnin i Utylizacji Odpadów Mineralnych, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice.

Sutherlanda i Warka (1955) sfaleryt nie flotuje ksantogenianem etylowym. Do takiego samego stwierdzenia doszedł Czanturia ze wsp. (1980) badając 6 próbek sfalerytu różniących się ilością domieszek. Sfaleryt czysty o zawartości poniżej 0,002% Fe i Cu nie flotował ksantogenianem butylowym. Według Fuerstenau'a i wsp. (1974) istnieje regularna zależność flotowalności od długości łańcucha węglowodorowego ksantogenianu; od etylowego do heksyloвого. Powodem jest tworzenie się ksantogenianów cynku w roztworze i ich adsorpcja na warstwie chemisorbowanych rodników ksantogenianu na sfalerycie. Poglądy te weryfikowali Nowak i Strojek (1980) za pomocą eksperymentów spektroeletrochemicznych wykonanych na wytrąconym siarczku cynku. Stwierdzili oni wytrącanie się w roztworze ksantogenianu cynku, nie wykrywając chemisorbowanych rodników ksantogenianowych na powierzchni. Zaproponowano (Lekki 1980) chemiczny mechanizm sorpcji:



jako najlepiej wyjaśniający warunki, w których flotuje wytrącony z roztworu siarczek cynku. Flotowalność nieaktywowanych naturalnych sfalerytów wyjaśnia się autoaktywacją jonami metali Fe, Cu, Pb, które są zawsze obecne w naturalnych minerałach (Okołowicz i Figurkova 1977; Girczys i Laskowski 1972; Mielczarski 1985; Bogdanow, Podniek i Siemienowa 1965). Ponieważ w literaturze podaje się jedynie chemiczną analizę sfalerytu, nie wiadomo, czy używane do badań sfaleryty zawierały domieszki pod postacią minerałów akcesorycznych, czy były podstawieniami w siatce sfalerytu. Z przedstawionych danych literaturowych wynika, że brak jest odpowiedzi na pytanie, czy sfaleryt flotuje ksantogenianem etylowym tworząc ksantogenian cynku, czy wskutek autoaktywacji jonami metali tworzą się inne produkty sorpcji. Nie jest wyjaśniony mechanizm autoaktywacji. Przyjmuje się, że uczestniczą w nim jony metali. Opierając się na wynikach analizy mineralogiczno-strukturalnej (wykonanej za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, dyfraktometru rentgenowskiego, mikroskopu skaningowego oraz mikroskopy rentgenowskiej) (Lekki, Simiczyjew 1986) wykazującej, że w badanych naturalnych sfalerytach są obecne minerały akcesoryczne – w niniejszej pracy pokazano, że minerały te spełniają rolę nośnika w procesie flotacji. Metastabilne diagramy równowag Eh-pH sporządzone dla sfalerytu i minerałów akcesorycznych wyjaśniają obserwowane zależności.

METODYKA BADAŃ

W badaniach stosowano: syntetyczny siarczek cynku oraz dwa naturalne sfaleryty. Osad ZnS otrzymano w sposób podany w pracy Lekkiego (1986a). Siarczek ten po wygrzewaniu pastylkowano, a po kruszeniu wydzielano klasę ziarnową 0,2–0,075 mm. Z okazów minerałów naturalnych wybierano ręcznie najmniej poprzeraśnięte minerały, które kruszono i wzbogacano grawitacyjnie (mikropanner) oraz elektromagnetycznie (separator Franz). Materiał po wzbogaceniu przesiewano, wydzielając do badań klasę ziarnową 0,2–0,075 mm. Wyniki analizy mineralogiczno-strukturalnej i chemicznej

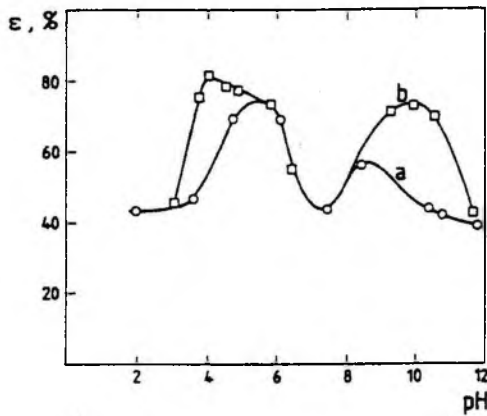
tych próbek podano w tabeli 1. Przyjęto opisaną wcześniej procedurę prowadzenia testów flotacyjnych (Lekki 1986b), polegającą na flotowaniu minerału aż do osiągnięcia plateau na krzywych kinetycznych. Flotowalnością przyjęto w tej pracy nazywać możliwość całkowitego wyniesienia. Kiedy plateau na krzywych kinetycznych osiąga się dla niższych od 100% uzysków – flotowalność taką nazywa się częściową. Widma IR ATR rejestrowano spektrofotometrem Specord 71-IR wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR (Kiełkowska, Łapkowski, Strojek) i element refleksyjny wykonany z germanu.

Tabela 1. Wyniki analizy mineralogiczno-strukturalnej próbek ZnS (wykonane za pomocą: mikroskopu polaryzacyjnego, dyfraktometru rentgenowskiego, mikroskopu skaningowego, mikrosondy rentgenowskiej z pracy Lekkiego i Simiczjewa (1986))

Oznaczenie próbki, minerał podstawowy, wymiar komórki elementarnej	Minerały akcesoryczne	Wskaźnik krystaliczności*	Charakter powierzchni ziaren
Wurcyt .99% β -ZnS 5,4134 Å	α -ZnS	15,2	gładka, spękana
Sfaleryt „Bytom” 91% α -ZnS 5,4048 Å	PbS, PbSO ₄ FeS ₂ , Σ Fe = 1,5% CaCO ₃ (~7%)	19,0	porowata, gąbczasta
Sfaleryt „Olkusz” 95% α -ZnS 5,4196 Å	PbS, FeS ₂ , (Fe, Zn)S S ⁰ na powierzchni Σ Fe = 1%, CaCO ₃ (2%)	23,0	gładka, szklista
* Według Meersscha i Feneau-Duponta (1984) jest to stosunek wysokości refleksów na dyfraktogramach do ich szerokości (średnia dla odległości międzypłaszczyznowych: (111), (200), (311)).			

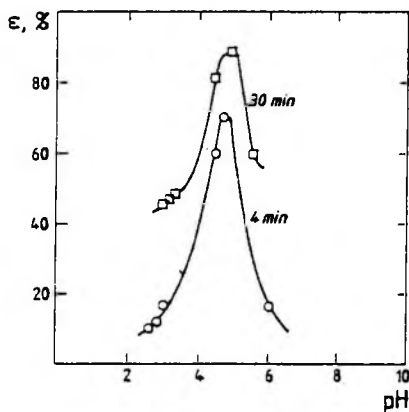
WYNIKI

Siarczki cynku, których mineralogiczno-strukturalną charakterystykę podano w tabeli 1., flotowano w roztworze ksantogenianu etylowego. Z termodynamiki układu wynika, że czysty β -ZnS, zawierający jako minerał akcesoryczny α -ZnS, może reagować z ksantogenianem, gdy jego stężenie będzie wyższe od wynikającego z iloczynu rozpuszczalności ZnX_2 , dlatego wszystkie próby prowadzone były przy stężeniu $2 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³. Naturalne sfaleryty flotowano przy stężeniach $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Wyniki testów flotowalności porównywano z flotowalnością bezkolektorową tych minerałów podaną w pracy Lekkiego (1990). Testy flotowalności β -ZnS w roztworze ksantogenianu etylowego wykazały brak zmiany uzysku w porównaniu z jego bezkolektorową flotacją, toteż wyników nie podano. Aby ocenić wpływ ksantogenianu na flotacje sfalerytu „Olkusz”, posiadającego wysoką flotowalność bezkolektorową (Lekki 1990), należałoby flotować ziarna grubsze. Wyższej klasy ziarnowej nie można było jednak



Rys. 1. Wpływ ksantogenu na kinetykę flotacji sfalerytu „Olkusz”: a – flotacja bezkolektorowa, b – flotacja w roztworze $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ KX, (czas flotacji 4 min., uziarnienie 0,15+0,045, zagęszczenie 0,7 g/0,1 dm³, czas agitacji 10 min., przepływ powietrza 2,25 dm³/h)

Fig. 1. Influence of xanthogenate on the flotation kinetics of the "Olkusz" sphalerite: a – collectorless flotation, b – flotation in solution of $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ KX (time of flotation 4 min., grinding 0.15+0.045, condensation 0.7 g/0.1 dm³, agitation time 10 min., air flow 2.25 dm³/h)

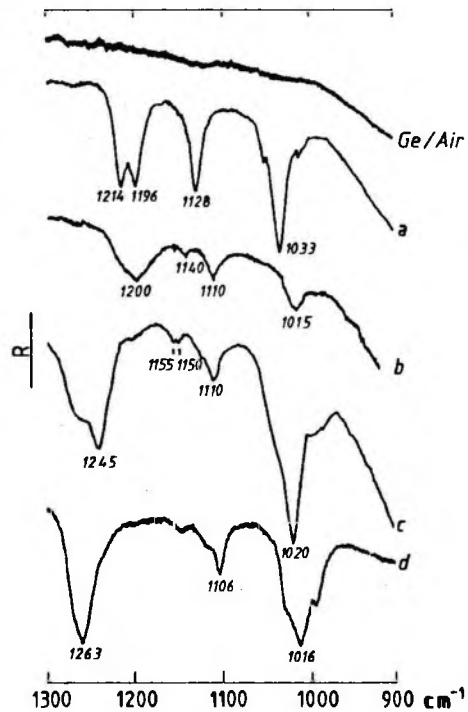


Rys. 2. Zależność uzysku sfalerytu „Bytom” od pH w roztworze ksantogenu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, po 4 i 30 min flotacji (pozostałe warunki jak na rys. 1.)

Fig. 2. Dependence of the "Bytom" sphalerite yield on pH in solution of xanthogenate $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ after 4 and 30 min. of flotation. (Other conditions as in Fig. 1)

oczyścić, dlatego zdecydowano się ocenić wpływ ksantogenu na wzrost szybkości flotacji ponad flotowalność bezkolektorową tego minerału. Na rysunku 1. pokazano zmiany uzysku tego minerału w funkcji pH po 4 min flotacji i wskazano, że w roztworze ksantogenu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m zwiększa się szybkość flotacji w dwóch zakresach pH – kwaśnym i alkalicznym. Sfaleryt „Bytom”, który nie flotuje bezkolektorowo (Lekki 1990), flotuje częściowo w roztworze ksantogenu o odczynie kwaśnym (rys. 2.).

Na rysunku 3. pokazano widma ATR wytrąconych z roztworu i oczyszczonych przez krystalizację etyloksantogenu



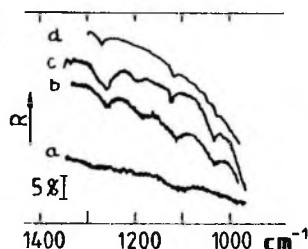
Rys. 3. Widma ATR: a – ZnX₂, b – PbX₂, c – X₂ (emulsja), d – X₂ (stały)

Fig. 3. ATR spectra: a – ZnX₂, b – PbX₂, c – X₂ (emulsion), d – X₂ (solid)

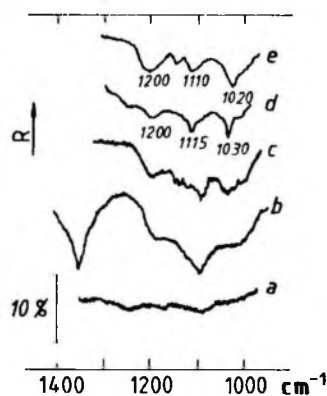
cynku (krzywa a), ołowiu (krzywa b) oraz dwuksantogenianu etylowego. Ten ostatni wydzielono elektrolitycznie na elektrodzie platynowej i albo sporządzono z niego emulsję w wodzie (krzywa c), albo analizowano jako związek krystaliczny (krzywa d). Badania jakościowe produktów sorpcji ksantogenianu na β -ZnS wykazały obecność jedynie roztworu ksantogenianu, który prawdopodobnie wnika w szczeliny na powierzchni tego minerału (tab. 1.). Wyniki pomiarów produktów sorpcji na powierzchni sfalerytu „Olkusz” pokazano na rys. 4.

Rys. 4. Widma refleksyjne sfalerytu „Olkusz”
(KX $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³): a – pH = 3,5; b – pH = 4,8; c – pH = 9,1;
d – pH = 6,5

Fig. 4. Reflection spectra of the “Olkusz”
(KX $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³): a – pH = 3.5; b – pH = 4.8; c – pH = 9.1;
d – pH = 6.5



Z rysunku tego widać, że na powierzchni pojawia się dwuksantogen (pasma 1260 cm^{-1}). W zakresach pH, przy których flotacja tego minerału ulega przyspieszeniu (rys. 1.), na powierzchni (rys. 4 krzywe b i c) pojawia się pasmo 1200 cm^{-1} charakterystyczne dla PbX_2 . Spektralna analiza produktów na powierzchni sfalerytu „Bytom” (rys. 5.) pokazała, że natychmiast po mieleniu ukazuje się na powierzchni niewielka ilość produktów utleniania (krzywa a). Przetrzywanie próbki w roztworze elektrolitu przez 24 h powoduje, że na powierzchni rośnie ilość tych produktów (krzywa b). Prawdopodobnie są to tlenki i węglany wraz z tlenowymi połączeniami siarki. Sfaleryt ten, kontaktowany po zmieleniu z kwaśnym roztworem ksantogenianu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ (krzywa e) ma widmo zbliżone do PbX_2 , w roztworze alkalicznym (krzywa c) kształt widma jest natomiast zbliżony do otrzymanego w KNO_3 , co wskazuje na pojawianie się produktów utleniania. Zwiększenie stężenia ksantogenianu w odczynie kwaśnym (krzywa d) powoduje przesunięcie pasma 1110 do 1115 cm^{-1} , zaś pasma 1020 do 1030 cm^{-1} . Świadczy to o utworzeniu ZnX_2 .

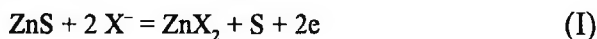


Rys. 5. Widma refleksyjne sfalerytu „Bytom” w kontakcie z:
a – roztworem wodnym 30 min po mieleniu,
b – $1 \cdot 10^{-2}$ KNO_3 – 24 h po mieleniu,
c – KX – $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, pH = 9,0,
d – KX – $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, pH = 5,
e – KX – $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, pH = 5

Fig. 5. Reflection spectra of the “Bytom” sphalerite in contact with:
a – water solution 30 min. after grinding,
b – $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³ KNO_3 – 24 hours after grinding,
c – KX – $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, pH = 9,0,
d – KX – $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, pH = 5,
e – KX – $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, pH = 5

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W pracy Lekkiego (1986a) pokazano, że wytrącony z roztworu bezpostaciowy siarczek cynku ZnS_{ppt} flotuje całkowicie ksantogenianem etylowym oraz izoamylovym, na powierzchni zaś tworzą się odpowiednio etylowy i izoamylový ksantogenian cynku. Przedstawione w niniejszej pracy rezultaty wskazują, że z pozostałych odmian krystalicznych β -ZnS zawierający α -ZnS nie reaguje z ksantogenianem i nie flotuje. Sfaleryt „Olkusz” reaguje z ksantogenianem, tworząc na powierzchni dwuksantogen (rys. 4), flotując szybciej niż bez kolektora. Na powierzchni sfalerytu „Bytom” powstaje ksantogenian ołowiawy (rys. 5). Sfaleryt ten flotuje jedynie częściowo (rys. 2). Badacze radzieccy (Czanturia i in. 1980) obserwowali pojawianie się flotowalności sfalerytów ze wzrostem w nich zawartości Fe, Cu, Pb. Sfaleryt pozbawiony tych domieszek nie flotował nawet ksantogenianem butylowym. Dane literaturowe, łącznie z wynikami prezentowanymi w niniejszej pracy, pozwalają przypisać flotowalność sfalerytów minerałom akcesorycznym. Z czystych siarczków cynku ZnS_{ppt} , β -ZnS oraz α -ZnS, flotuje jedynie odmiana bezpostaciowa tj, ZnS_{ppt} . Można wykazać, że nieflotujące odmiany krystaliczne – wurcýt i sfaleryt na diagramach Eh-pH (konstruowanych przy założeniu stabilności siarki), nie mają pola dominacji ksantogenianu cynku, jedynie odmiana bezpostaciowa ma taki obszar. W tym celu posłużono się iloczynami rozpuszczalności ksantogenianów cynku, podanymi przez Kakowskiego (1957) i obliczono potencjały standardowe reakcji I



oraz reakcji II



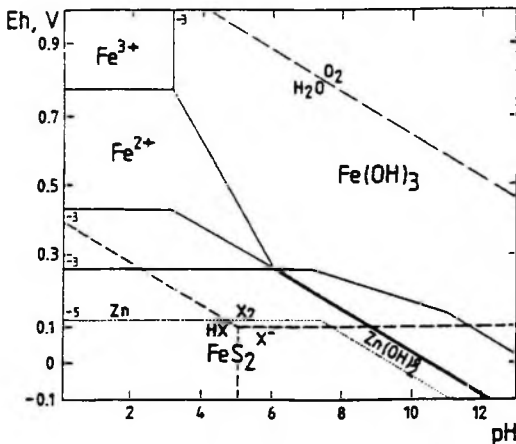
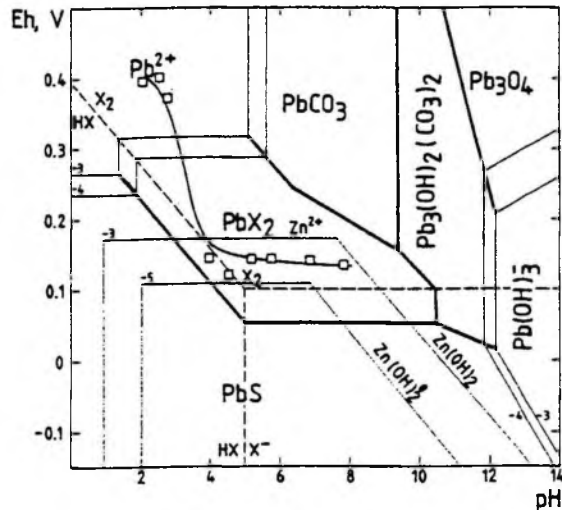
Potencjały standardowe dla reakcji (II) w przypadku ksantogenianów wyższych od etylowego obliczono, przyjmując za Kakowskim, że potencjał ten wzrasta o 30 mV wraz ze wzrostem długości łańcucha o CH_2 . W tabeli 2. zestawiono wyniki obliczeń. Z tabeli tej wynika, że tylko dla odmiany bezpostaciowej ZnS_{ppt} , E°_{II} jest bardziej ujemny od E°_I , co oznacza, że jedynie dla tej odmiany na diagramach Eh-pH pojawi się obszar dominacji ksantogenianu cynku. Pozostałe odmiany krystaliczne, bez względu na długość łańcucha ksantogenianu na diagramach Eh-pH, nie mają pola dominacji ksantogenianów cynku.

Tabela 2. Zależność standardowych potencjałów reakcji (I) i (II) od długości łańcucha węglowodorowego dla trzech odmian krystalicznych ZnS

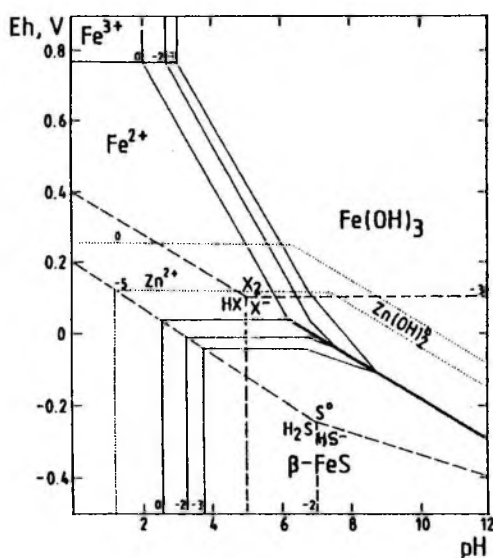
Numer	Rodnik	E°_{II}	$E^\circ_I \alpha$ -ZnS	$E^\circ_{II} \beta$ -ZnS	ZnS_{ppt}
1	etyl	-0,07	+0,017	-0,050	-0,072
2	propyl	-0,10	-0,015	-0,084	-0,106
3	butyl	-0,13	-0,043	-0,133	-0,135
4	amyl	-0,16	-0,085	-0,154	-0,175
5	heksyl	-0,19	-0,117	-0,186	-0,208

Pokazana w tab. 2. zależność w pełni wyjaśnia obserwowane związki flotacyjne; ZnS_{ppt} flotuje całkowicie (Lekki 1986a), β -ZnS nie flotuje. Należy się więc spodziewać, że czysty, pozbawiony domieszek α -ZnS nie może flotować. Flotację naturalnych sfalerytów mogą wywoływać jedynie: siarka na powierzchni (α -ZnS „Olkusz”) oraz minerały akcesoryczne reagujące z ksantogenianem. Analiza strukturalno-mineralogiczna (tab. 1) pokazała, że podstawowe domieszki zawarte w obu minerałach tworzą własne minerały siarczkowe. Wydaje się więc uzasadnione oparcie wyjaśnienia flotowalności sfalerytów na podstawowych zależnościach roztworowych – ksantogenianu z minerałami tworzącymi te podstawienia. Jako możliwe rozważono układy: galena/KX, piryt /KX oraz marmatyt/KX. Zakładając, że izomorficznie podstawione żelazo w sfalerycie można formalnie traktować jako β -pirotyn, zastąpiono tym samym układ marmatyt/KX układem β -pirotyn/KX. Na rysunkach 6, 7, i 8. pokazano diagramy Eh–pH tych układów. Na diagramy te naniesiono reakcje anodowe

Rys. 6. Diagram równowag metastabilnych Eh–pH układu PbS–HX–CO₂–H₂O w 25 °C oraz zależność potencjału redoks zawiesiny ziarn sfalerytu „Bytom” od pH. $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Liniami kropkowanymi zaznaczono równowagi reakcji anodowych α -ZnS
Fig. 6. Diagram of Eh–pH metastable equilibria of the PbS–HX–CO₂–H₂O in 25 °C and dependence of the redox potential “Bytom” of the sphalerite grains suspension on pH. $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Dotted lines show equilibria of α -ZnS anode reactions

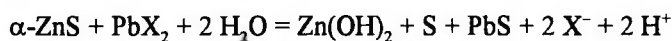


Rys. 7. Diagram równowag metastabilnych Eh–pH układu FeS₂–HX–H₂O w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Liniami kropkowanymi zaznaczono równowagi reakcji anodowych α -ZnS
Fig. 7. Diagram of Eh–pH metastable equilibria of the FeS₂–HX–H₂O system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Dotted lines show equilibria of α -ZnS anode reactions



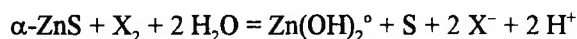
Rys. 8. Diagram równowag metastabilnych Eh-pH układu β -FeS-HX-H₂O w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Liniami kropkowymi zaznaczono reakcje anodowe α -ZnS
 Fig. 8. Diagram of Eh-pH metastable equilibria of the β -FeS-HX-H₂O system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Dotted lines show α -ZnS anode reactions

roztwarzania sfalerytu. Na rysunku 5. przedstawiono zależność potencjału redoks od pH zawiesiny ziarn ZnS „Bytom”. Potencjał ten jest wyższy od równowagowych potencjałów anodowego roztwarzania sfalerytu, co świadczy o prawdopodobieństwie zachodzenia tych reakcji. Można wywnioskować, że istnieją obszary dominacji odpowiednio PbX_2 oraz X_2 w równowadze ze sfalerytem. W obszarach dominacji PbX_2 oraz X_2 w alkalicznych roztworach pojawia się $Zn(OH)_2^{\circ}$ lub faza $Zn(OH)_2$. Granicę między tymi obszarami opisują zależności;



$$pH = 14,5 + \log\{X^-\} + 0,5 \log\{Zn(OH)_2^{\circ}\} \quad (III)$$

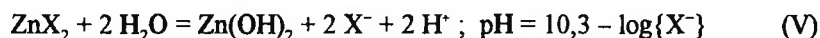
oraz



$$pH = 11,7 + \log\{X^-\} + 0,5 \log\{Zn(OH)_2^{\circ}\} \quad (IV)$$

W pracy Lekkiego (1990) pokazano, że na gładkich powierzchniach sfalerytu „Olkusz” produkty utleniania przechodzą do roztworu, w przeciwieństwie do powierzchni gąbczastych sfalerytu „Bytom” utrzymujących produkty utleniania na swej powierzchni. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają te spostrzeżenia; na sfalerycie „Olkusz”, którego wskaźnik krystaliczności wynosi 23,0 (tab. 1), w alkalicznych roztworach stwierdza się jedynie dwuksantogen na powierzchni (rys. 4); na sfalerycie „Bytom” o wskaźniku krystaliczności 19,0, oprócz PbX_2 , można natomiast identyfikować produkty utleniania (rys. 5). Obserwacje te sugerują, że w roztworach ksantogenianu górny limit flotowalności sfalerytu „Olkusz” odpowiada krytycznemu pH pirytu bez

względem na produkty utleniania sfalerytu, co znajduje potwierdzenie w testach flotacyjnych (rys. 1). Górnym natomiast limit flotowalności sfalerytu „Bytom” jest wyznaczony równowagą reakcji (III). Aby zweryfikować tę tezę w tabeli 3. pokazano krytyczne pH sfalerytu „Bytom” wyznaczone metodą flotacyjną w pracy Lekkiego (1979), w której sugerując się dobrą zgodnością z równowagowym pH reakcji



błędnie przyjęto, że ZnX_2 jest produktem hydrofobizującym powierzchnie.

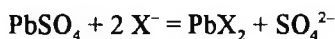
Bardzo dobra zgodność danych pokazana w tab. 3., wraz z rezultatami badań produktów powierzchniowych IR ATR (rys. 4.), jest świadectwem, że o flotowalności sfalerytu „Bytom” decyduje ksantogenian ołowiu, tworzący się na powierzchni, górny limit flotacji, czyli pH_{gr} , jest spowodowany utrzymywaniem się na tej powierzchni hydrofilnych produktów utleniania sfalerytu.

Tabela 3. Porównanie krytycznych pH sfalerytu „Bytom” z obliczonym równowagowym pH reakcji (III) dla $\{\text{Zn(OH)}_2\} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$

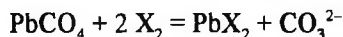
Stężenie KX kmol/m^3	pH_{gr} wg Lekkiego (1979)	pH równowagowe reakcji (III)
$1 \cdot 10^{-5}$	6,8	6,7
$1 \cdot 10^{-4}$	7,8	7,6
$1 \cdot 10^{-3}$	8,8	8,7

W pracy Fuerstenaua i wsp. (1974) pokazano, że sfaleryt o zawartości 0,8% Fe floatuje identycznie jak zawierający 8,8% Fe. Te dane wskazują, że mineralogiczna forma występowania danego metalu w sfalerycie jest dla flotacji istotniejsza niż sumaryczna zawartość tego metalu. Badane w niniejszej pracy sfaleryty posiadały żelazo w postaci marmatytu i pirytu, ołów pod postacią galeny, ceruzytu i anglezytu. Jest prawdopodobne, że dopiero wspólne oddziaływanie tych minerałów akcesorycznych w napowietrzonym roztworze ksantogenianu wywołuje efektywną flotację. Należy zauważyć, że produktem sorpcji ksantogenianu na sfalerycie „Bytom” jest PbX_2 (rys. 4.). Mineral ten zawiera między innymi składniki akcesoryczne – piryt i galenę (tab. 1.). Produktem sorpcji na sfalerycie „Olkusz” jest X_2 wraz z PbX_2 (rys. 4.), a minerałami akcesorycznymi są: piryt, galena i marmatyt (tab. 1). Można sądzić, że dla obu układów piryt może spełniać rolę aktywnej katody do redukcji tlenu. Na galenie może zachodzić wtedy anodowy proces związania ksantogenianu do PbX_2 (ZnS – „Bytom”) i towarzyszyć mu proces tworzenia dwuksantogenu (ZnS – „Olkusz”). Hipotezy te można zweryfikować, jeśli dysponuje się większą ilością materiału o różnym składzie minerałów akcesorycznych. Nie można porównywać danych literaturowych, gdyż autorzy podają jedynie chemiczne analizy sumarycznej zawartości metali w badanych przez nich sfalerytach. Można dokonać jedynie takiego porównania z wspianiale udokumentowanymi pracami Mielczarskiego (1987) dotyczącymi sfalerytu „Bytom” o zbliżonej zawartości Fe i Pb (w jego pracach sfaleryt I). Autor ten wykonał badania sorpcji, analizę produktów na powierzchni (metodą IR ATR oraz XPS) oraz testy flotacji. Badania prowadził, przy

stężeniu początkowym etylowego ksantogenu $7 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³, w roztworach kwaśnych (pH około 5 oraz 6) i alkalicznych (pH około 9). Dla pH = 5 stwierdzał dobrą flotację przy monowarstwowym pokryciu PbX₂ ($\epsilon = 60\%$). Przy pH = 6 identyfikował fazową formę PbX₂ pokrywającą wysepkowo powierzchnię. Uzysk spadał wtedy do 15%, przy pH = 9 zaś stwierdzał brak flotacji i produktów na powierzchni. Mieszanie ziarn w roztworach kwaśnych (pH = 5) umożliwiało flotację w alkalicznym pH przy monowarstwowym pokryciu powierzchni PbX₂. Ponieważ badany sfaleryt pochodził ze złoża „Bytom” i zawierał Pb i Fe w ilościach zbliżonych do podanych w niniejszej pracy, można przyjąć, że ołów był zawarty w postaci takich samych minerałów akcesorycznych w (tab. 1.), tj. galeny, ceruzytu i anglezytu. W roztworach kwaśnych mikrowprysnięcia ceruzytu ulegają rozpuszczeniu, dostarczając jonów Pb²⁺. Jony te aktywują sfaleryt: $\alpha\text{-ZnS} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} + \text{Zn}^{2+}$. Sfalerit ulega pokryciu warstwą PbS i reaguje z ksantogenu dając PbX₂. Mielczarski mógł więc obserwować równomierne pokrycie powierzchni produktem powierzchniowym przy tym pH, jak również po sorpcji ksantogenu w alkalicznym pH, ale na ziarnach sfalerytu uprzednio przetrzymywanych przy pH = 5. Jeżeli sorpcje ksantogenu i flotacje prowadzono w zakresach pH, w których ceruzyt jest trwały, z ksantogenu mogły reagować jedynie obszary powierzchni sfalerytu zajęte przez mikrowprysnięcia minerałów akcesorycznych. Możliwe jest wtedy tworzenie się PbX przez reakcje wymiany z anglezytem



oraz ceruzytem



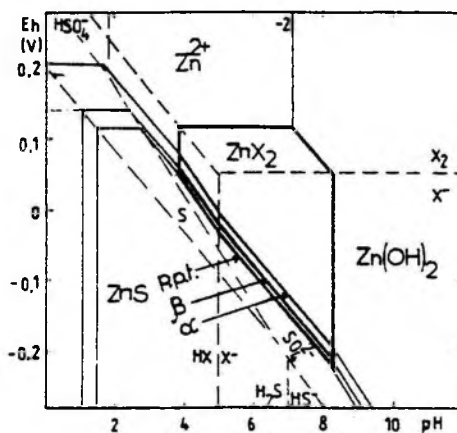
lub elektrochemicznie z galeną. Powstający produkt PbX₂ jest rozmieszczony w postaci wysepek na minerałach akcesorycznych, co obserwował Mielczarski (1987). Dane te pozwalają stwierdzić, że autoaktywacja sfalerytu może mieć różny charakter: jeśli sfaleryt jest aktywowany jonami metali, pochodzącymi z rozpuszczania minerału akcesorycznego, aktywację taką należałoby nazwać jonową. Jeśli zaś ziarna sfalerytu flotują dzięki zhydrofobizowaniu miejsc na powierzchni sfalerytu zajętych przez mikrowprysnięcia minerałów akcesorycznych, autoaktywację taką należałoby nazwać nośnikową.

Przedstawiona hipoteza autoaktywacji sfalerytu minerałami akcesorycznymi jest oparta na założeniu, że anodowe reakcje związania ksantogenu zachodzą na mikropowierzchniach zajętych przez siarczkowe minerały akcesoryczne, na sfalerycie zaś reakcje takie nie mogą zachodzić (tab. 2.). Nie oznacza to jednak, że w układzie nie może się pojawić ZnX₂. Substancja ta może powstawać, jeżeli jej iloczyn rozpuszczalności zostanie przekroczony, co ilustruje krzywa d na rys. 5. Formalnie powstawanie ZnX₂ w układzie ZnS-KX może na diagramie równowag produktów stabilnych być zapisane, jako proces elektrochemiczny wieloelektronowy, co pokazano na rys. 9. Z rysunku tego widać, że – niezależnie od odmiany krystalicznej ZnS – pojawia się obszar dominacji ZnX₂. Wytrącony w roztworze ksantogenu cynku, w zależności od właściwości powierzchni sfalerytu, może się na niej sorbować. Istnieje też możliwość jego sorpcji na mikrowprysnięciach akcesorycznych minerałów siarczkowych pokrytych

Rys. 9. Diagram równowag stabilnych Eh-pH układu ZnS-HX-H₂O w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³.

Na diagramie pokazano reakcje anodowe trzech odmian ZnS: ppt, α oraz β

Fig. 9. Diagram of Eh-pH stable equilibriums of the ZnS-HX-H₂O system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³. In the diagram: ppt, α - and β -ZnS anode reactions was shown



dwuksantogenem lub ksantogenianem ołowiowym. Jest możliwe pojawienie się ZnX_2 w warunkach technologicznych flotacji sfalerytu, co pokazali Palsson i Forssberg (1989), konstruując diagramy Eh-pH uwzględniające bilans masowy oparty na danych analitycznych zakładu przeróbki rud cynkowych.

WNIOSKI

Syntetyczny β -ZnS zawierający α -ZnS nie sorbuje ksantogenianu i nie flotuje. Naturalne sfaleryty: „Bytom” i „Olkusz” zawierają siarczkowe minerały akcesoryczne, sorbują ksantogenian i flotują. Produktami sorpcji na naturalnych sfalerytach są: ksantogenian ołowiowy, dwuksantogen oraz ksantogenian cynku. Diagramy fazowe konstruowane przy założeniu stabilności siarki dla układu ZnS-KX wraz z diagramami dla minerałów akcesorycznych, wyjaśniają identyfikowane na powierzchni produkty oraz obserwowane zależności flotacyjne.

LITERATURA

- BOGDANOW O.S., PODNIEK A.K., SIEMIENOWA E.A. (1965), *Issledovanie dejstvia flotacjonnych reagentov*, Leningrad, Trudy Inst. Mechanobr., Vypusk 135, s. 7-44.
- CZANTURIA W.A., TIEPLAKOWA M.W., DMITRIEWA L.L. (1980), *Teoretičeskie osnovy i kontrol processov flotacji*, Moskwa, Izd. Nauka, s. 62-70.
- FUERSTENAU M.C., CLIFFORD K.J., KUHN (1974), *Int. J. Miner. Proc.*, 1, s. 307-318.
- GAUDIN A.M. (1930), *Trans. AIME*, vol. 87, s. 417-428.
- GIRCZYS J., LASKOWSKI J. (1972), *Trans. Instn. Min. Metall. (Sec. C)*, vol. 81, s. C118-119.
- KAKOWSKI I.E. (1957), *Proceed. 2nd International Congress of Surface Activity*, London, Butterworths, s. 225-237.
- KIEŁKOWSKA M., ŁAPKOWSKI M., STROJEK J., Patent PRL nr 110 960.

- LEKKI J. (1979), *Prace Naukowe Inst. Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierw. Rzadkich Pol. Wrocł. 41, Seria Monografie 16, Wrocław 1979.*
- LEKKI J. (1986a), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 18, s. 151–168.
- LEKKI J. (1986b), V Gliwickie Sympozjum Teorii i Praktyki Procesów Przeróbczych, Wyd. Pol. Śl. Gliwice, s. 51–56.
- LEKKI J., SIMICZYJEW P. (1986), Raport Nr I-11/S-159/86, Inst. Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, s. 149.
- LEKKI J. (1990), *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Górnictwo*, z.190, nr kol. 1088, s. 135–144.
- MEERSSCHE M., FENEAU-DUPONT J. (1984), *Krystalografia i chemia strukturalna*, Warszawa, PWN.
- MIELCZARSKI J. (1985), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 17, s. 89–98.
- MIELCZARSKI J.A. (1987), *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia*, nr 1014, Gliwice.
- NOWAK P., STROJEK J.W. (1980), *Adsorpcja na elektrodach i inhibitowanie reakcji elektrodowych*. Praca pod red. Z.Galusa, Warszawa–Łódź, PWN, s. 253–259.
- OKOŁOWICZ A.M., FIGURKOWA L.I. (1977), *Osobennosti flotacji sfaleryta iz polimetalicznych sulfidnych rud*, Izd. Nauka, s. 114.
- PALSON B.I., FORSSBERG K.S.E. (1989), *Int. Journal of Min. Processing*, 26, s. 223–258.
- SUTHERLAND K.L., WARK I. (1955), *Principles of Flotation*, Australasian Inst. Min. Met., Melbourne.

Lekki J.J., (1994), The role of accessory minerals in sphalerite flotation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 9–20 (Polish text)

Synthetic β -ZnS containing 30% α -ZnS and two samples of sphalerite were investigated. One sample, sphalerite "Bytom", was from the Bytom Mine. Another sample, sphalerite "Olkusz", was from the Olkusz deposit. The adsorption of the ethyl xanthate on the surface of β -ZnS and both samples of sphalerite was investigated utilizing internal reflection spectroscopy in infrared range (IR ATR). Also microflotation tests were used. No adsorption and no flotation were obtained on synthetic β -ZnS. Both samples of sphalerite contained accessory minerals. The flotation experiments showed that a good floatability of sphalerite samples was obtained where the surface was covered by chemisorbed products such as PbX_2 , X_2 , ZnX_2 . Eh-pH diagrams were constructed for sphalerite and accessory minerals in the presence of potassium ethyl xanthate and could be used to explain experimental data.

Paweł NOWAK*, Tomasz CHMIELEWSKI**

SURFACE REACTIVITY AND COLLECTORLESS FLOTATION OF GALENA

Significant differences in collectorless flotation of eight galena samples of different origin have been found from microflotation test. Cyclic voltammetry measurements in pure base electrolyte and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the solution of lead nitrate were performed to explain the observed differences. A correlation between polarization resistance (R_p), determined from EIS spectra, and flotation was demonstrated indicating that less reactive samples of galena (higher values of R_p) floated evidently better than those of low R_p .

INTRODUCTION

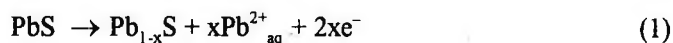
Galena is undoubtedly the most intensively examined sulfide mineral. For a long time it has been treated as a “model mineral” for verification of various flotation theories (Granville et al. 1972). It is however well known (Lekki and Chmielewski 1987, 1987a, 1989; Chmielewski and Lekki 1989) that various galena samples, originating from different deposits, exhibit different collectorless flotation and other properties. For this reason there is no such thing as a “model galena” sample representative for galena as a mineral. Collectorless flotation of galena and other sulfide minerals (except MoS_2) has not been utilized (Arbiter and Gebhardt 1992), but a potential application of it still exists. Furthermore, the natural floatability of galena (and other sulfide minerals) may play an important (negative) role, when those minerals accompany other (nonsulfide) minerals (barite, coal). Thus, despite its theoretical importance, the investigations of the natural floatability of galena also presents the great practical interest.

It is generally believed, that sulfide minerals are not naturally floatable and a requirement for their collectorless flotation is the formation of either elemental sulfur or sulfur-enriched layer at the mineral surface (Arbiter and Gebhardt 1992, Hayes and Trahar 1987, Buckley and Walker 1986). On the other hand, the formation of coating of the surface by hydrophilic metal hydroxy and metal sulfoxy species lowers their

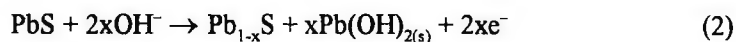
* Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków, Poland.

** Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Technical University of Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland.

collectorless flotation (Smart 1991). Both the formation of sulfur (or sulfur-enriched surface) and oxidized metal compounds result from electrochemical reactions. The kinetics of such reactions influences the collectorless flotation of sulfide minerals. For galena, the reactions can be written as follows:



or



The deficit of lead (or excess of sulfur) at the surface may be compensated by diffusion of sulfur to the bulk of sulfide sample. Simultaneously, depending on whether the formation of oxidized lead species proceeds according to reaction 1 or reaction 2, hydrophilic coating of the surface by hydroxides (and/or carbonates) may form. Consequently, the final state of lead sulfide surface results from the competition between the process of the enrichment of the surface in sulfur and the formation of the hydrophilic lead species at the surface.

The suitable method of investigation of this type of reaction seems to be electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which has already been successfully applied to study the reaction of the exchange of metal ions between the sulfide surface and the solution (Nowak 1993). The method was employed in this work along with cyclic voltammetry, to examine the electrochemical properties of the surface of natural galena samples from various sources.

EXPERIMENTAL

Eight dissimilar samples of natural galena of different origin were used in the investigations. The sources of the examined galena samples are given in Table 1.

Table 1. Characteristics of the galena samples

No. of sample	Symbol used	Source	Remarks
1	BC	Brushy Creek, Missouri, USA	suppl. by Wards Sci. Est.
2	OB	Orzeł Biały, Poland	—
3	TR	Transvaal, South Africa	—
4	BL	Rodopy, Bulgaria	—
5	TB	Trzebionka, Poland	—
6	KV	Cornwall, England	—
7	LB	Lubin, Poland	copper ore deposit
8	OK	Olkusz, Poland	—

Microflotation experiments for galena samples specified in Table 1 were conducted in the Hallimond tube equipped with a calibrated receiver for continuous monitoring of the recovered PbS particles during the course of a test. 1.1 g of galena sample was placed in the Hallimond tube and conditioned for 10 min. in 120 cm³ of distilled water at natural pH of 6.55. Flotation was then initiated at air flow rate of 37.5 cm³/min. In order to reduce excessive surface oxidation the time between sample preparation and flotation was kept less than 45 minutes.

To avoid the influence of mechanical carryover on the flotation results, the particle size fraction of 0.20–0.25 mm was selected, according to the flotometric approach elaborated by Drzymała and his co-workers. (Drzymała and Lekki 1989; Drzymała, Chmielewski et al. 1992).

For electrochemical measurements, galena samples were cut with a diamond saw to the shape of a cylinder and then embedded in a glass tube with an epoxy resin. The electrical contact to the mineral was made with a silver containing conducting epoxy resin (Tra-duct). The surface of the electrode was subsequently abraded before the measurements with a steel blade. The solutions were made from a.r. grade lead nitrate and sodium nitrate. In all electrochemical tests solutions containing 2.0 mol/dm³ of NaNO₃ at pH 6.2 were used as a base electrolyte.

The impedance spectra and cyclic voltammetry curves were measured utilizing a system consisting of Frequency Response Analyzer 1250, Electrochemical Interface 1286 (Schlumberger-Solartron) connected to a Hewlett-Packard computer. The three electrode configuration was used with saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. Potentials were measured and quoted in this work versus the saturated calomel electrode (SCE). Details regarding the measuring system, experimental procedure, sample preparation, handling as well as data processing were given in previous works (Chmielewski and Nowak 1992; Nowak 1993).

The electrical equivalent circuit (EEC) presented in Fig. 1 was used to describe and interpret the frequency dependence of measured impedance spectra. The least-squared equation describing the dependence of the EEC impedance on the frequency was fitted to experimental impedance data using the MINUIT (CERN Computer Program Library) program.

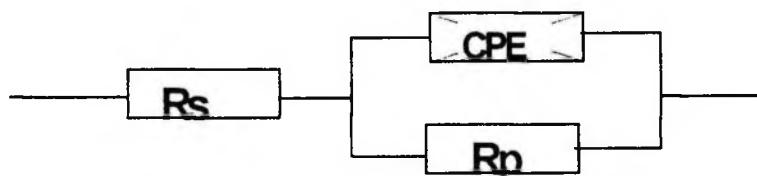


Fig. 1. Electrical equivalent circuit (EEC) for a galena electrode in lead nitrate solution. R_s – solution resistance, R_p – resistance of the Faradaic reaction (polarization resistance), CPE – constant phase element, representing capacitance of the electrical double layer at the electrode surface

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows a typical cyclic voltammetry plot for the TB galena sample in well deoxidized, pure base electrolyte solution. Most of the investigated galena samples behaved similarly (Fig. 2). There is no peak during the first cathodic voltammetric cycle, indicating that the surface of galena did not contain a noticeable amount of the oxidation products. However, when the surface was then oxidized by changing the potential

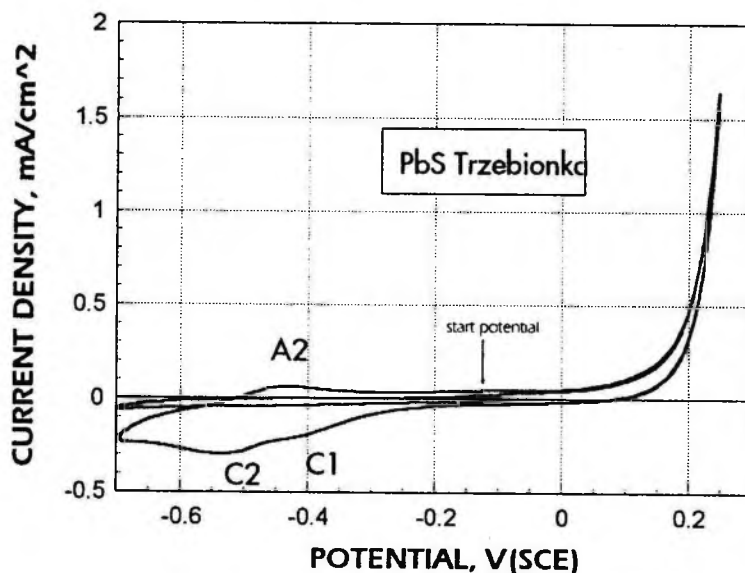
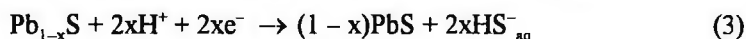


Fig. 2. Cyclic voltammetry curve of the TB galena in deoxygenated 2 mol/dm³ NaNO₃ solution (pH 6.2). Potential sweep rate 20 mV/s, first cycle commenced from the rest potential in the cathodic direction

to the value of +0.25 V, the subsequent cathodic sweep showed a presence of two peaks (C1 and C2, Fig. 2). First peak (C1) can be attributed to the reverse reaction 1 (or 2), whereas the second peak (C2) was most likely due to the following reaction:



The anodic peak (A2 in Fig. 2) can be related to the oxidation of the HS⁻ ion, previously formed in cathodic reaction 3. It may be seen, that when the electrode is polarized to sufficiently high potential, the amount of sulfur species formed is much higher than the amount of oxidized lead available at the surface. It can be estimated from much higher electrical charge associated with the peak C2 in comparison with peak C1.

The investigated galena samples exhibited apparently different collectorless flotation (Fig. 3). Extreme differences in flotation recovery were found for galena samples. Galena labeled as LB and OB almost did not float after 30 minutes while almost 100%

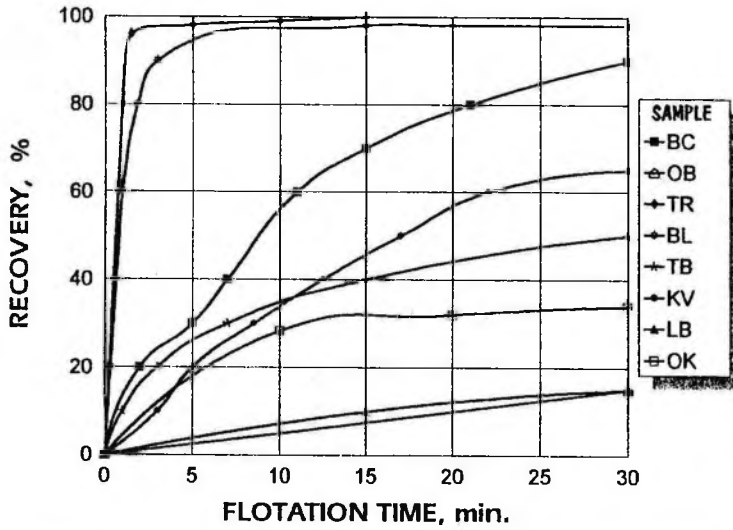


Fig. 3. Recovery vs. time relationships for the collectorless flotation of various galena samples. Flotation test at natural pH and pulp potential. Size fraction: 0.20–0.25 mm

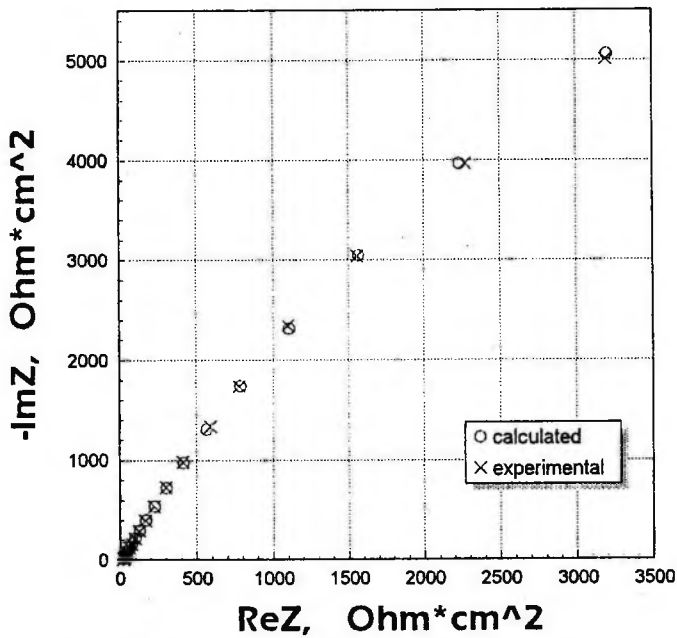


Fig. 4. An example of the fit of the equation describing the electrical equivalent circuit from Fig. 1 to the measured impedance data for the electrode of galena TB. Thoroughly deoxidized solution of $Pb(NO_3)_2$ (0.1 mol/dm³) and $NaNO_3$ (2 mol/dm³), pH 6.1. Frequency range 0.1 – 1000 Hz
+ – measured points, o – calculated values

flotation after a few minutes was recorded for galena BL, TR. No correlation was found between either the shape of a voltammetric curve in pure base electrolyte or the electrical charge related with particular processes and floatabilities. Moreover, the circumstances in the case of a "single particle" electrode are quite different than in the case of a particle's suspension. In the former case the ratio: (volume of the solution)/(surface area of the sample) is practically infinitely large, in the latter – the magnitude of this ratio is much lower. Therefore, in the case of the powdered mineral the solution may be saturated with the ions and molecules liberated from the solid surface. In the case of a "single particle" sample, such saturation is not possible. Accordingly, the measurements of the exchange current density for the reaction 1 (or 2) were conducted.

The exchange current density for any galena electrode in the solution of lead ions is relatively low when compared with other metal sulfides (Nowak 1993). Only a small part of the EIS semicircle (Fig. 3), which is usually obtained in the case of an activation-controlled electrochemical reaction when the data are presented in the Nyquist scheme, was visible in the case of investigated samples (Fig. 4). Apparently quite a good fit was obtained for all galena samples. An example of the fit of the equation, describing the impedance of equivalent electrical scheme from Figure 1, to the experimental data for galena OK is presented in Fig. 4. The polarization resistance, R_p , which was determined from the EIS data assuming EEC from Fig. 1, is inversely proportional to exchange current density (Chmielewski and Nowak, 1992). Figure 5 presents the correlation between R_p calculated from the impedance measurements on all galena

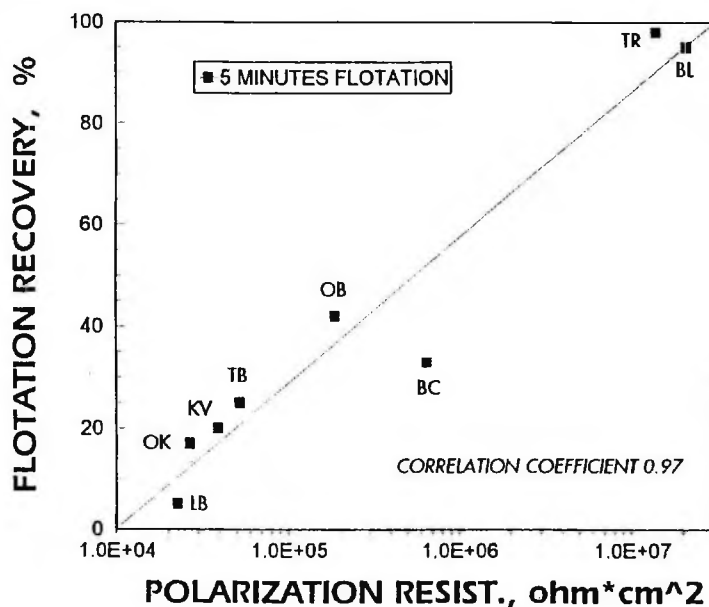


Fig. 5. The correlation between the polarization resistance, R_p , and flotation recovery after 5 minutes for examined galena sample

electrodes (and, hence, exchange current density) and the flotation of particular PbS samples (Fig.3).

Taking into account the possible sources of errors (differences in surface roughness factor, possible impurities in galena) the observed correlation is excellent (correlation coefficient = 0.97 for 5 minutes of flotation time). It is evident that the superficial properties of galena during collectorless flotation are controlled by the kinetics of the reaction of transfer of lead ions through the interphase boundary. The samples of lower Rp (or higher exchange current densities) exhibited at the same time remarkably worse floatability in relation to those of higher Rp.

If the dominating superficial process preceding the flotation was the formation of the layer of elemental sulfur on the galena surface, with the simultaneous liberation of lead ions to the solution (reaction 1), one would expect the opposite behavior. The obvious explanation is, that the process determining further superficial properties of PbS is the formation of a surface coating composed with oxidized lead species, which makes the surface hydrophilic. It explains why the more reactive (exhibiting evidently higher exchange current density) samples show, at the same time, worse floatability. A similar correlation was previously observed for various pyrite samples (Chmielewski and Nowak 1992). Pyrites showing higher reactivity (lower polarization resistance) floated evidently worse than those of lower reactivity (higher Rp).

CONCLUSIONS

Remarkably different collectorless flotation of various galena samples was observed during Hallimond tube flotation tests. The observed differences were related to the electrochemical phenomena taking place on the PbS surface prior to the flotation. The superficial properties of PbS during collectorless flotation were evidently controlled by the kinetics of the transfer of lead ions through the mineral/solution interface. The formation of hydrophilic oxidized lead species determines the galena collectorless floatability. The magnitudes of polarization resistance, Rp, determined from measured electrochemical impedance spectroscopy data, characterized the capability of galena to surface oxidation. The Rp values for various galena samples were within the range of three orders of magnitudes, what appeared to be the most surprising observation. The samples with the higher Rp floated better than those exhibiting low Rp. The behaviour of galena during the collectorless flotation can be, therefore, predicted from electrochemical data using EIS method.

Acknowledgments:

For T.Ch. the financial support of the Polish Committee for Scientific Research (Grant No.3 0336 91 01) is gratefully acknowledged.

The authors wish to express their gratitude to Dr. Jan Drzymala and his co-workers for execution of flotation tests and valuable discussion.

REFERENCES

- ARBITER N. and GEBHARDT J.E. (1992) Proc. IIIrd Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing (R. Woods, P.E. Richardson – editors), The Electrochemical Society, Proceedings Vol. 92-17, p. 1
- BUCKLEY A. and WALKER G.W. (1986), Proceedings of the XVI Int. Min. Process. Congr., Elsevier, Amsterdam, p. 589.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J. (1989), Minerals Engng, 2(3), 387-391.
- CHMIELEWSKI T. and NOWAK P. (1992), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 25, 59.
- DRZYMAŁA J., and LEKKI J. (1989), *J. Colloid Interface Sci.*, 130(1), 205-210.
- DRZYMAŁA J., CHMIELEWSKI T., WHEELOCK T.D., BIRLINGMAIR D., and WOLTERS K.L. (1992), *Inst. Min. Met., Sec. C*, 101, C17-C24.
- GRANVILLE A., FINKELSTEIN N.P., and ALLISON S.A. (1972), *Trans. I.M.M., Sect. C*, 81:C1-30.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T. (1987), *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 19, 99-110.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T. (1987a), *XXI Sci. Techn. Conference on Mineral Processing, Koninki (Poland) 19-21 X 1987, Min. Metall. Academy, Cracow, 1987*, 125-142.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T. (1989), *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 21, 127-140.
- NOWAK P. (1993), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 37.
- SMART R.St.C. (1991), *Minerals Engng*, 4, 891.

Nowak P., Chmielewski T., (1994), Aktywność powierzchniowa a bezkolektorowa flotacja galeny, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 28, 21-28 (English text)

Na podstawie testów mikroflotacyjnych ośmiu naturalnych próbek galeny stwierdzono istotne różnice ich flotacji bezkolektorowej. Aby wyjaśnić obserwowane różnice wykonano pomiary woltamperometryczne na elektrodach galenowych w elektrolicie podstawowym oraz badania impedancyjne w roztworze azotanu ołowiu(II). Zaobserwowano dobrą korelację między oporem polaryzacyjnym (R_p) próbek galeny, określonym z pomiarów impedancyjnych, a ich flotacją. Próbki galeny wykazujące wyższą reaktywność powierzchniową (niższe R_p) flotowały zdecydowanie słabiej od próbek charakteryzujących się mniejszą reaktywnością (wyższe R_p).

Krzysztof WIERZCHOWSKI*

WPLYW WYBRANYCH ODCZYNNIKÓW FLOTACYJNYCH NA ENERGIĘ POWIERZCHNIOWĄ PIRYTU

Przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych odczynników używanych do flotacji węgla na energię powierzchniową pirytu z KWK Jaworzno. Stwierdzono, że wszystkie odczynniki zmieniają właściwości powierzchniowe pirytu, a wielkość zmiany zależy od rodzaju odczynnika. Odczynniki o składzie zbliżonym do składu używanego do flotacji węgla niskometamorfizowanych, zmniejszają energię powierzchniową pirytu do wielkości mniejszych niż energię powierzchniową węgla.

WSTĘP

Część kierowanych aktualnie do utylizacji węgla energetycznych zawiera znaczne ilości siarki, którą można usunąć na drodze przeróbki mechanicznej. W nowo projektowanych i budowanych zakładach przerobczych przewiduje się odsiarczanie i całkowite wzbogacanie mialów węglowych oraz częściowo także mułów.

W opracowywanych projektach koncepcyjnych zakładów przerobczych przewiduje się wzbogacanie klas ziarnowych $-0,5$ mm w hydrocyklonach wzbogacających lub klasyfikujących, separatorach spiralnych lub metodą flotacji (Drogoń 1993, 1993a, 1992). Metodami grawitacyjnymi w zadowalającym stopniu można odsiarczać mialy węglowe, lecz sprawność tych metod dla ziarn $-0,3$ mm jest niedostateczna (Drogoń 1992). Metoda flotacji umożliwi selektywne wzbogacanie mułów węgla energetycznych, lecz jest mało skuteczna, jeśli chodzi o zmniejszenie zawartości siarki pirytovej. Ziarna pirytu, nawet gdy są dostatecznie rozluźnione, przechodzą do koncentratu węglowego. Zagadnienie selektywnego odsiarczania mułów węglowych metodą flotacji nie zostało dotychczas rozwiązane, a proponowane metody nie znalazły zastosowania przemysłowego, ze względu na małą efektywność technologiczno-ekonomiczną (Mishra 1987).

Flotacyjnie można oddzielić piryt od węgla następująco:

- na drodze flotacji wielostopniowej, z wykorzystaniem różnic w kinetyce flotacji węgla i pirytu
- metodą odwróconej flotacji
- na drodze flotacji węgla z jednoczesną depresją pirytu.

Największe potencjalne możliwości zastosowania ma metoda flotacji węgla z jednoczesną depresją pirytu. Do depresji pirytu próbowano zastosować elektrolity

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

nieorganiczne, takie jak: siarczek sodu, dwuchromian potasu, nadmanganian potasu, siarczan żelazawo-żelazowy, chlorki glinu i żelaza, a także wapno, przy jednoczesnej kontroli pH środowiska. Wszystkie wymienione wyżej substancje są mało selektywne i, oprócz depresji pirytu, powodują najczęściej obniżenie aktywności flotacyjnej mułów węglowych (Mishra 1987; Aplan 1976).

Celem pracy było określenie energii powierzchniowej ziarn pirytu węglowego oraz wyznaczenie zmian tej energii pod wpływem typowych odczynników stosowanych do flotacji węgla. Spodziewano się, że uzyskane wyniki pozwolą bliżej poznać przyczyny współflotowania ziarn pirytu z węglem i mogą stanowić podstawę do poszukiwania odczynników umożliwiających selektywną depresję pirytu.

CHARAKTERYSTYKA I SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Do badań użyto pirytu węglowego towarzyszącego pokładom węgla w kopalni Jarorzno. Wybrane z urobku węglowego okazy pirytu, o objętości kilku centymetrów sześciennych, stopniowo rozdrabniano do uziarnienia $-0,2$ mm i wzbogacono metodami grawitacyjnymi w celu usunięcia ziarn węglowych i minerałów ilastych. Z otrzymanych próbek wydzielono klasy ziarnowe $0,2-0,16$ i $0,16-0,1$ mm, które użyto do badań. Zawartość siarki pirytovej wynosiła 41,5%.

Do zwilżania powierzchni ziarn pirytów zastosowano opracowaną wcześniej w GIG metodę zwilżania ziarn węglowych odczynnikami flotacyjnymi poza środowiskiem flotacji (Sablik, Wierzchowski 1994; Wierzchowski 1993). Na podstawie badań węgla dowiedziono, że metodą tą można otrzymywać powtarzalne wyniki, a przedział ufności, obliczony testem Studenta (Volk 1973) na poziomie 99%, dla średniej energii powierzchniowej ziarn zwilżonych odczynnikami jest mniejszy od 2 mJ/m^2 (Sablik, Wierzchowski 1994; Wierzchowski 1993).

Powierzchnię ziarn pirytów zwilżano typowymi odczynnikami używanymi do flotacji węgla. Jako kolektory zastosowano chemicznie czysty dodekan (DD) oraz odczynniki używane w przemyśle: olej napędowy (ON), odczynnik FK (Sablik 1989), i naftogig (NFG – nowy odczynnik zbierający do flotacji węgla). Jako środków pianotwórczych użyto chemicznie czystego metyloizobutylokarbinolu (MIBC) lub produktów handlowych stosowanych w przemyśle: alkohole AC, izooktanol (OKT), floton (FLC) (Sablik et al. 1992). Badano także wpływ na energię powierzchniową pirytów mieszanin oleju napędowego i alkoholi ciężkich, przy czym udział alkoholi w mieszaninie wynosił 10, 20 lub 30%.

Ziarna pirytu, o powierzchni naturalnej (nie zwilżonej) i zwilżone odczynnikami, rozdzielano następnie metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (film flotation) opracowaną przez Fuerstenaua i współpracowników (1991, Diao, Fuerstenau 1991). Badania metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej prowadzono na powierzchni roztworów metanol-woda o napięciach powierzchniowych $22-72,8 \text{ mN/m}$ oraz 2- lub 5-molowych roztworach NaCl w zależności od potrzeb. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie, wyniki są średnią tych pomiarów. Masa próbki poddawanej każdorazowo rozdzielaniu wynosiła $0,2 \text{ g}$.

W przypadkach kiedy wyznaczono pełną dystrybuantę rozkładu energii powierzchniowej, obliczono wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej $\bar{\gamma}_c$ oraz odchylenie od wartości średniej σ_{γ_c} z równań: (Fuerstenau et al. 1991; Diao, Fuerstenau 1991).

$$\bar{\gamma}_c = \int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} f(\gamma_c) d\gamma_c$$

$$\sigma_{\gamma_c} = \sqrt{\int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} (\gamma_c - \bar{\gamma}_c)^2 f(\gamma_c) d\gamma_c}$$

gdzie:

$\gamma_{c \min}$ – napięcie powierzchniowe roztworu zwilżającego wszystkie ziarna,

$\gamma_{c \max}$ – napięcie powierzchniowe roztworu nie zwilżającego żadnych ziarn,

$\bar{\gamma}_c$ – średnie krytyczne napięcie powierzchniowe,

σ_{γ_c} – odchylenie od wartości średniej.

Ponieważ nie jest znana postać funkcji podcałkowej, zastosowano graficzne różniczkowanie dystrybuant rozkładów, a następnie na podstawie otrzymanych histogramów obliczono wartość średnią.

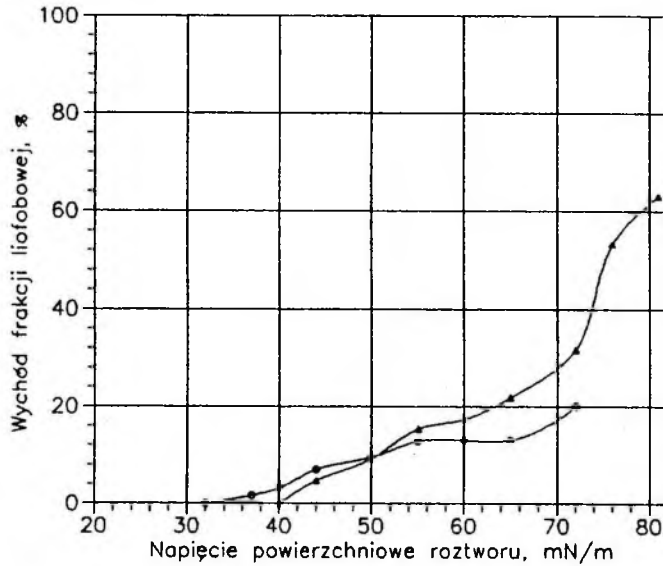
WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono graficznie w postaci krzywych rozkładów energii powierzchniowej na rysunkach 1–4 oraz w tabeli, gdzie zamieszczono wyniki obliczeń $\bar{\gamma}_c$ i σ_{γ_c} populacji, dla których wyznaczono pełne dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej.

Badania metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej wykazały bardzo dużą niejednorodność energetyczną powierzchni ziarn pirytu węglowego z KWK Jaworzno. Udział ziarn o energiach powierzchniowych mniejszych od 50 mJ/m² wynosi około 10%, większych zaś od 72 mJ/m² waha się w przedziale 70–80%. Energia powierzchniowa badanego pirytu nieznacznie zależy od stopnia rozdrobnienia.

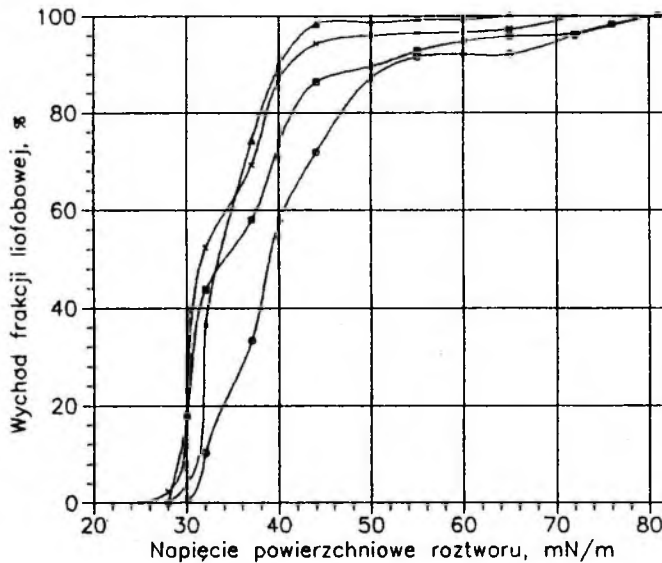
Zwilżenie powierzchni pirytów poza środowiskiem flotacji odczynnikami o charakterze apolarnym istotnie obniża ich energię powierzchniową. Średnia energia powierzchniowa ziarn pirytu węglowego po zwilżeniu kolektorami waha się w granicach 34,7–42 mJ/m² (p. tab.). Odczynniki apolarne, będące mieszaninami (ON, FK, NFG), w większym stopniu obniżają energię powierzchniową pirytu niż jednorodny pod względem chemicznym dodekan (DD). Wszystkie badane odczynniki o charakterze apolarnym zmniejszają wartość $\gamma_{c \min}$ pirytu po zwilżeniu do około 25–30 mJ/m² (rys. 2.).

Substancje pianotwórcze stosowane do flotacji węgla w znacznie mniejszym stopniu zmniejszają energię powierzchniową pirytu niż odczynniki apolarne. $\gamma_{c \min}$ pirytu po zwilżeniu wszystkimi badanymi odczynnikami o charakterze pianotwórczym wynosi 30–37 mJ/m², a $\gamma_{c \max}$ pirytu zwilżonego odczynnikiem AC – 76 mJ/m². Średnia



Rys. 1. Częściowe dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytu z KWK Jaworzno; - o - klasa ziarnowa 0,2-0,16 mm; - Δ - klasa ziarnowa 0,16-0,1 mm

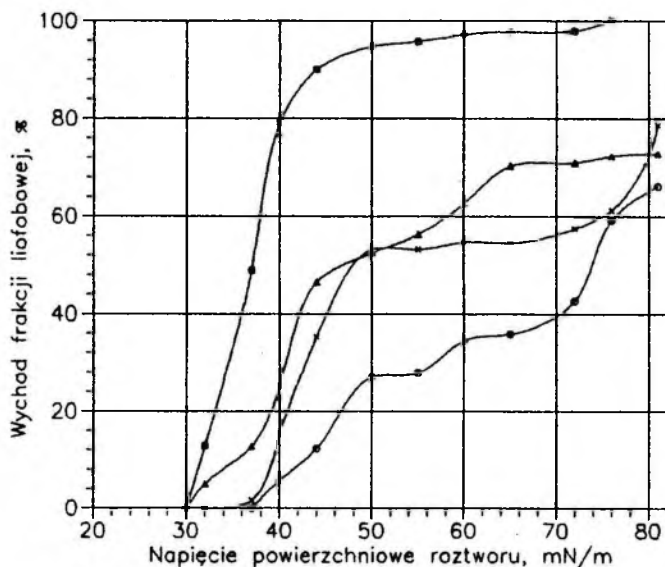
Fig 1. Partial surface energy of pyrite particles from Jaworzno Mine; - o - particle size 0,2-0,16 mm; - Δ - particle size 0,16-0,1 mm



Rys. 2. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno zwilżonych wybranymi odczynnikami apolarnymi (klasa ziarnowa 0,2-0,16 mm);

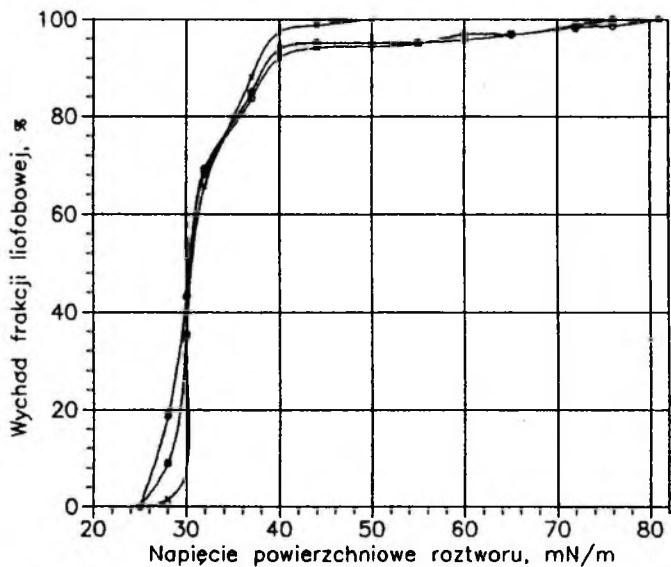
- o - dodekan (DD); - ◻ - olej napędowy (ON); - Δ - odczynnik FK;
- × - naftogig (NFG)

Fig. 2. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine wetted with selected nonpolar agents (particle size 0,2-0,16 mm); - o - dodecane (DD); - ◻ - fuel oil (ON); - Δ - FK-reagent; - × - naftogig (NFG)



Rys. 3. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno zwilżonych wybranymi odczynnikami pianotwórczymi (klasa ziarnowa 0,2–0,16 mm);
 – o – metyloizobutylokarbinol (MIBC); – □ – alkohole ciężkie AC;
 – Δ – izooctanol (OKT); – × – floton (FLC)

Fig. 3. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine wetted with selected frothers (particle size 0,2–0,16 mm);
 – o – MIBC; – □ – AC alcohols;
 – Δ – izooctanol (OKT); – × – floton (FLC)



Rys. 4. Dystrybuanty rozkładów energii powierzchniowej pirytów z KWK Jaworzno (0,2–0,16 mm) zwilżonych odczynnikami o składzie:
 – o – ON + 10%AC; – □ – ON + 20%AC; – × – ON + 30%AC

Fig. 4. Surface energy distribution curves for pyrite particles from Jaworzno Mine (particle size 0,2–0,16 mm) wetted with reagents of different composition: – o – ON + 10%AC;
 – □ – ON + 20%AC; – × – ON + 30%AC

energia powierzchniowa $\bar{\gamma}_c$ zwilżonego odczynnikiem AC wynosi 38,4 mJ/m² (p. tab.). W przypadku pozostałych odczynników nie wyznaczono pełnych dystrybuant rozkładów energii, gdyż część ziarn w populacjach ma energie większe od 81 mJ/m².

Wartości energii powierzchniowej pirytu z kop. Jaworzno
zwilżonego wybranymi odczynnikami flotacyjnymi

Odczynnik	$\bar{\gamma}_c$	σ_{γ_c}
Piryt niezwilżony	–	–
Dodekan (DD)	42,0	10,7
Olej napędowy (ON)	36,6	8,8
Odczynnik FK	34,7	4,9
Naftogig(NFG)	34,7	7,8
MIBC	–	–
Alkohole ciężkie (AC)	38,4	8,1
Izooktanol (OKT)	–	–
Floton (FLC)	–	–
ON+10%AC	32,7	8,8
ON+20%AC	33,5	9,4
ON+30%AC	32,1	3,5

– nie wyznaczono pełnej dystrybuanty rozkładu energii powierzchniowej populacji ze względu na brak roztworów o odpowiednio dużych napięciach powierzchniowych.

Badano wpływ na energię powierzchniową pirytu odczynników o składzie zbliżonym do składu odczynników używanych do flotacji węgla niskozmetamorfizowanych. We wszystkich trzech przypadkach wartość średniej energii powierzchniowej wahała się w granicach 32,1–33,5 mJ/m². Nie stwierdzono jednoznacznych zmian energii powierzchniowej pirytu w zależności od udziału alkoholi AC w mieszaninie odczynnika.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że rozkład energii powierzchniowej pirytu węglowego z KWK Jaworzno jest zupełnie inny niż w przypadku węgla. Udział ziarn pirytu o energiach mniejszych od 72 mJ/m² jest znacznie mniejszy niż w węglach i nie przekracza 40%. W przypadku węgla udział ten waha się w granicach 80–100%, w zależności od stopnia zmetamorfizowania (Wierzchowski 1993; Wierzchowski, Sablik 1993). Świadczy to o istotnej różnicy w hydrofobowości powierzchni ziarn węgla i pirytu.

Energia powierzchniowa pirytu zwilżonego dodekanem lub olejem napędowym jest zbliżona do energii powierzchniowej węgla niskozmetamorfizowanych zwilżonych tymi samymi odczynnikami. Wynosi ona około 42–43 mJ/m² w przypadku dodekanu

i około 36–38 mJ/m² w przypadku oleju napędowego (Wierzchowski 1993; Sablik, Wierzchowski 1994a).

Mieszanie oleju napędowego z alkoholami ciężkimi w większym stopniu hydrofobizują powierzchnię ziarn pirytu niż powierzchnię ziarn węgla. Energia powierzchniowa ziarn węgla niskometamorfizowanych zwilżonych tymi odczynnikami waha się w granicach 38–40 mJ/m² (Sablik, Wierzchowski 1994a), a pirytu około 32–34 mJ/m². W dotychczasowych pracach wykazano, że flotowalność węgla zależy od ich energii powierzchniowej i jest ona tym większa, im energia powierzchniowa ziarn jest mniejsza (Wierzchowski, Sablik 1994). Porównywalne energie powierzchniowe ziarn pirytu i węgla po zwilżeniu poza środowiskiem flotacji, omawianymi odczynnikami, pozwalają postawić hipotezę, że jest to prawdopodobnie podstawowa przyczyna współflotowania ziarn pirytu razem z ziarnami węgla.

WNIOSKI

1. Ziarna pirytu węglowego są niejednorodne pod względem energetycznym. Część ziarn ma energie powierzchniowe porównywalne z energiami ziarn węglowych, ale ponad 70% ziarn ma energie większe od 72 mJ/m².

2. Zwilżenie poza środowiskiem flotacji powierzchni ziarn pirytu mieszaninami oleju napędowego i alkoholi AC zmniejsza ich energie powierzchniowe do wielkości około 32–34 mJ/m², zbliżonych do wartości energii powierzchniowej węgla energetycznych zwilżonych tymi samymi odczynnikami.

LITERATURA

- APLAN F.F. (1976), *Coal flotation*, in A. M. Gaudin Memorial Volume, v. 2, ed. M.C. Fuerstenau, Am.Inst. Min. Engr., New York, s.1235.
- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation*, Part II. Theoretical analysis, *Colloids and Surfaces*, 60, s.145–160.
- DROGOŃ W. (1993), *Projektowane zakłady wzbogacania średnio- i wysokokalorycznych miałów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 3, s. 45–49.
- DROGOŃ W. (1993a), *Zakłady wzbogacania i odsiarczania niskokalorycznych miałów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 1, s. 19–23.
- DROGOŃ W. (1992), *Sekcje flotowania mułu w zakładach wzbogacania i odsiarczania miałów węgla energetycznych*, *Wiadomości Górnicze*, 1, s. 270–275.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., WILLIAMS M.C. (1991), *Characterization of the wettability of solid particles by film flotation*, Part I. Experimental investigation, *Colloids and Surfaces*, 60, s.127–144.
- MISHRA S. K. (1987), *Improved Recovery of Fine Coal Processing*, ed. S. K. Mishra, r. r. Klimpel, New Jersey, USA, s.110–135.
- SABLIK J. (1989), *FK collector for coal flotation*, *Polish Technical Review* 1, s. 27–28.
- SABLIK J., MAKULA K., OLSZÓWKA J. (1979), *Odczynniki flotacyjne jako elementy technologii flotacji węgla*, *Prace GIG, Katowice, Seria dodatkowa*.

- SABLIK J., ROMAŃCZYK E., WIERZCHOWSKI K. (1992), *Floton – odczynnik pianotwórczy do flotacji węgla*, Zbiór referatów na XI naukowo-przemysłowe seminarium nt. „Flotacja węgla”, Katowice– Rydułtowy, s. 116–127.
- SABLIK J., WIERZCHOWSKI K. (1994), *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation agents*, *Archiwum Górnictwa* (w druku).
- SABLIK J., WIERZCHOWSKI K. (1994a), *The effect of pre-wetting with flotation reagents on the surface energy of coals*, *Coal Preparation* (w druku).
- VOLK W. (1973), *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Warszawa, WNT.
- WIERZCHOWSKI K. (1993), *Zależność aktywności flotacyjnej węgla od jego energii powierzchniowej*, Praca doktorska, GIG.
- WIERZCHOWSKI K., SABLIK J. (1993), *Energia powierzchniowa ziarn w mulach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, *Prace Naukowe GIG*, nr 775.
- WIERZCHOWSKI K., SABLIK J. (1994), *Zależność naturalnej i wzbudzonej odczynnikami standardowej aktywności flotacyjnej węgla od ich energii powierzchniowej*, *Materiały XII Międzynarodowego Kongresu Przeróbki Węgla*, Kraków.

Wierzchowski K., (1994), *Influence of selected flotation reagents on surface energy of pyrite. Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 29–36 (Polish text)

Research results of investigation of influence of selected flotation reagents on surface energy from Jaworzno Mine of pyrite are presented. It was found that all the tested reagents change the pyrite surface properties (surface energy) and the magnitude of change depends on the reagents type. Agents with the composition similar to that used for flotation upgrading of low rank coals, lower the surface energy of pyrite below the value of the surface energy observed for coal organic fraction.

YANG AO*

THE INFLUENCE OF GRINDING AIDS ON THE FLOATABILITY OF THE FINE CASSITERITE

The article presents the study of the grindability of cassiterite and discusses the relationship between grinding additives and the floatability of the cassiterite. The addition of surface activator and inorganic electrolyte is helpful in the reduction of grinding energy consumption and in the increase of grinding efficiency, but it is limited to certain conditions. Among the five grinding aids, which we used in our tests, surface activators such as ammonium acetate, benzyl arsenic acid and copper sulphate, had promoting grinding function only at concentration of 0.05 kg/Mg. Sodium hexametaphosphate was helpful for grinding only at concentration of 0.5 kg/Mg. Sodium trimeric phosphate can be helpful at different concentrations but it produces the best results at concentration of 0.05 kg/Mg. Among the above five grinding aids benzyl arsenic acid appeared to be the best one and the next was sodium tripolyphosphate. When benzyl arsenic acid was applied as a collector for cassiterite flotation in our experiments, efficiency was much higher than the flotation productivity while adding grinding aids. Therefore, we think it is better not to use the grinding aids in that case.

INTRODUCTION

Today, the main problem in tin ore processing is its low grade (0.01–1% Sn abroad and 0.01–0.5% in China), fine embedding grain size (75% cassiterite embedded in –44 μm grain size) and the difficulty in separation the cassiterite from gangue (being difficult to recover –19 μm and the percentage of the loss in tailings on gravity separation is 30–50%) (Trahar 1976). To solve this problem, the principal way is to process the ore by flotation after fine grinding, i.e. flotation of the fine cassiterite. However, fine grinding is a process which has the lowest energy efficiency. It consumes more energy and thus increases the cost of grinding. On the other hand, it creates the particle size too fine and brings about difficulties in flotation. Therefore, the study of grinding conditions under which we can achieve a rapid liberation, a high efficiency in grinding, and good results in flotation will be of great significance in the flotation of cassiterite.

This article starts with the study of the grindability of cassiterite and then discusses the relationship between grinding additives and the floatability of cassiterite.

There are two points of view on the grindability of cassiterite. One is that the hardness of cassiterite, f , should be in the range of 6–7. According to the general classification of the grindability of ores, if f is less than 8, an ore is regarded as easy to

* Kunming Institute of Technology, 38 Bei Huan Road, Kunming, Yunnan, China 650093.

be ground. So cassiterite is brittle, easy to be ground and easy to be slimed. The other viewpoint is that as the crushing work index of the cassiterite is $W_i = 10.81 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ (Zeng 1983), it is recognized of middle grindability. According to the general classification of ore grindability, for $W_i = 10-14$ the grindability of an ore is identified as middle. Nevertheless, it is to be noticed that recently there is another viewpoint which holds that fine cassiterite is an ore which is rather difficult to be ground. The same conclusion has been reached both from the mass production in the plants and in laboratory testing, which utterly alters the previous viewpoints.

Since numerous investigators claim that cassiterite is easy to be ground and crushed, not enough attention has been paid to the addition of grinding additives and to its functional mechanism.

This article is a valuable study on the grindability of the cassiterite, its grinding aids and their influence on the floatability.

TEST MATERIALS, REAGENTS, EQUIPMENT AND INSTRUMENTS

1. Test materials

Cassiterite; produced in Wenshan County, Yunnan province. Composition: 74% Sn, 4.3% SiO_2 , 0.1% CaO, 0.04% MgO.

Quartz: from the Can Zhuang Gold Mine in Zhao Yuan County, Shandong province.

2. Reagents

The grinding aids: ammonia acetate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, copper sulphate, chemical pure, available on the market. The benzyl arsenic acid was provided by Zhuxhou Flotation Reagent Plant.

The collector: benzyl arsenic acid with the concentration of 1%.

The frother: pine oil emulsified with alcohol with the concentration of 1%.

3. Equipment and instruments:

Ball mill driven by double-roller with the volume of 500 ml.

Flotation machine: Type XFG-80 suspending cell type flotation machine made in Chang Chun Exploring Machinery Plant.

EXPERIMENTAL

Investigation on the grindability of cassiterite

a) The sieve analysis of cassiterite and quartz.

As quartz composition is steady and it is easy to get, the grindability of ore is generally compared with that of quartz (Duan 1981). Figure 1 shows the result of the sieve test on cassiterite and quartz.

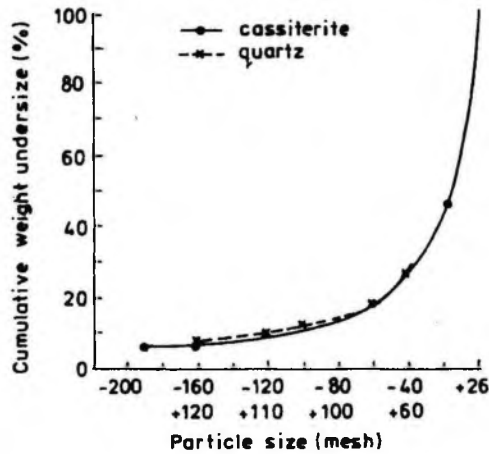


Fig. 1. Analytical curve of the sieve test on cassiterite and quartz

b) The determination of grindability of cassiterite and quartz:

The results of experimental reference examination are shown in Figs 2 and 3. It can be seen from the figures that with an increase of the grinding time, the grain size becomes finer and the quartz curve does not increase as much as the cassiterite curve. This shows that cassiterite is easier to be ground and crushed. Thus the viewpoint that cassiterite is hard to be ground and crushed has its limitations, as can be proved either by -0.074 mm grain size curve or by -0.04 mm grain size curve. The above viewpoint can only be adapted to the particular ore being studied. From the figures it can also be seen that rougher grains, in comparison, are easier to be ground than fine grains.

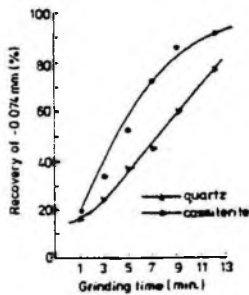


Fig. 2. The comparison of grindability of cassiterite and quartz (I)

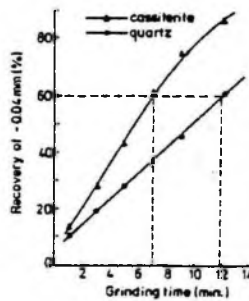


Fig. 3. The comparison of grindability of cassiterite and quartz (II)

The influence of concentration on the fines of the ore being ground

During grinding, water is to be supplied to the ore to provide the required solid/liquid ratio. The efficiency of grinding becomes low without water addition. It is

reported in a number of literature that wet grinding is more effective than dry grinding. The grinding efficiency in moist air was found to be higher than that in vacuum. More fine grain size will be produced during grinding with tap water than with distilled water (Li 1982). This is because the fine grain continues to be in the state of suspension in water, and the buffering action produced in the fine grain layer is smaller in water than in dry grinding, and because there are various kinds of ions present. Lin and Mitzmager think that the function of water is due to the reversal action between the unsaturated surface bond of grain and the water molecules (Somasundaran 1983).

It has been reported (Klimpel 1977) that before grinding, the ore should be immersed in water for some period of time to improve the effect of subsequent grinding. This is because water penetrates into the porous zone of the ore grain and promotes further crushing action. Therefore we chose wet grinding for our research tests and performed our experiments at different slurry concentrations. The result of our experiment shows that the concentration of slurry has an influence on the grinding process. When the concentration of solid in pulp is below 75%, with the increase of the concentration the resultant grain size becomes small, when it is over 85%, the grain size does not become finer.

In a certain range of slurry concentration, with the increase of pulp concentration the ore grains are relatively packed, which increases effective strike of the ball of ball mill, and the striking kinetic energy will be transferred to crushing energy to the utmost. If the concentration is increased further, ore grains become packed too much, and a part of ore grains is struck so lightly that they could not be crushed. Besides, as the viscosity of the slurry is too high, a certain amount of resistance is thus produced and slows down the rolling and rotation of the balls. A part of kinetic energy is then turned into the heat of sticking friction and the efficiency of grinding is considerably reduced.

The effect of grinding aid on the formation of fines during grinding

Surface activator is an efficient grinding aid, and its function was widely reported. For example, the addition of 0.3% Flotigan-P has increased the specific surface area of quartz and limestone two times. The use of ammonium salt can also improve the grinding effect of quartz, but if oleic acid is used as grinding aid, it will lead to the reduction of the surface area.

Adding inorganic electrolyte is also beneficial in grinding. It effects the hardness of the solid material and also has an impact on the flocculation and dispersion of grains. Nevertheless, its addition makes the grinding process worse, according to other reports.

The grinding aids we use in this work are of two kinds. First is an organic surface activator including ammonium acetate and benzyl arsenic acid. The other one is an inorganic electrolyte including sodium tripolyphosphate (STPP), sodium hexametaphosphate (SHMP) and copper sulphate. The result of grinding experiments with various concentrations of additives are given in Table I.

According to Table I, the organic surface activator and copper sulphate can be efficient only when used in small quantity (0.05 kg/Mg). If used in large quantity, the effect of additive decreased. Effective quantity for sodium hexametaphosphate is only

0.5 kg/Mg, otherwise it will be less effective. Sodium tripolyphosphate can be used in any quantity. Of course, it is more effective when used in a small quantity (0.05 kg/Mg). Among the five grinding additives mentioned above, benzyl arsenic acid gives the best results when used in the quantity of 0.05 kg/Mg. Sodium trimeric phosphate has an inhibitive effect on cassiterite in flotation process, whereas benzyl arsenic acid is the best grinding aid.

Table 1. The experimental results of the addition of various kinds of grinding aids during grinding

Dosage kg/Mg	-0.075 mm grain size productivity, %					-0.04 mm grain size productivity, %				
	ammo- nium acetate	benzyl arsenic acid	sodium tripoly- phosphate	sodium hexameta- phosphate	copper sulpha- te	ammo- nium acetate	benzyl arsenic acid	sodium tripoly- phosphate	sodium hexameta- phosphate	copper sulpha- te
0.05	71.36	75.00	74.83	62.97	71.54	62.15	63.71	63.88	60.89	61.14
0.1	70.73	64.15	71.79	68.15	71.03	62.13	53.95	61.94	54.89	61.51
0.5	68.81	61.92	73.32	73.20	69.83	60.23	52.62	64.48	63.63	59.34
1.0	67.47	58.00	71.23	70.52	69.70	60.09	48.34	61.97	50.32	59.20
1.5	64.19	53.49	70.95	66.36	69.49	59.09	52.34	62.48	58.16	58.17
0.0	70.53						60.09			

In Japan, ammonium acetate is commonly used and its grinding effect is satisfactory (Somasundaran 1983). It was effective only in small quantity in our experiment, which corresponds with R. Klimpel's opinion about surface activator. He thinks that each grinding aid has its limited concentration and that it will have less effective influence on the fines of the ore when it exceeds its optimal concentration. Some data (El-Shall et al. 1979) show that sodium silicate, sodium tripolyphosphate, and sodium hexametaphosphate reduce the grinding effectiveness when their pH is 10.5 in aqueous alkali but they have no obvious influence when pH is other than 10.5. Results of our experiments differ from the above conclusion. In our experiments, sodium tripolyphosphate has its grinding effect at various concentrations, but other grinding aids have their grinding effect only at a certain concentration. It was also shown that each grinding aid has its promoting effect in grinding of the specific ore only in a certain range of pH.

As surface activator has both polar and non-polar radicals, it is preferentially adsorbed on the mineral surface in the pulp and thus lowers the surface tension of the grain during comminution. As its free energy is reduced, so it is possible for the surface active material to penetrate into the fine cracks and go deeper into it, producing a chopping and splitting effect, just like wedging into a crack (Karmazin 1975). As the grains adsorb surface active species, they do not attach each other easily and the grain surfaces are smooth, easy to roll, to be ground off and to be hammered by the balls. Rebindar once said that if the surface free energy of a solid was reduced for some reason, the same amount of energy could be used to produce more surface area and reduce the possibility of surface recombination. Microbubbles may occur in the grinding process and they can be stabilized by the added surface active compounds.

These compounds adsorb as a surface activator and make the surface hydrophobic and grain can attach to the microbubbles. Therefore, the grains float up and the efficiency is lowered indirectly. The similar results observed Malat during his experiments in a wet rod mill.

The function of phosphate is such that when mineral surface adsorbs hydrolytic ions of phosphate, the transfer of dislocation of mineral surface occurs. Precipitation of complex calcium or magnesium phosphates takes place in the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in the pulp. Subsequent adsorption of these species creates the surface tension leading to the decrease in solid hardness.

The copper sulphate hydrolyzes to copper ion and hydroxy copper ion which are adsorbed on the surface of cassiterite and, consequently, decrease the electronegativity of this mineral. According to the statement of Engleman and his colleagues and Westwood (1968), the hardness of solid depends on zeta potential. That is why when electronegativity decreases, the hardness of cassiterite is also reduced and the mineral becomes easier to be ground.

The addition of chemical grinding additives can raise the efficiency of crushing due to the following reasons:

- (1) Adsorption causes the change of surface free energy.
- (2) Adsorption causes the transfer of dislocation of lattice on the near surface.
- (3) The grinding aid can change the flow of pulp in the grinding process thus making newly-created fine grains coagulate again (El-Shall 1979).
- (4) The pulp can produce frothiness during grinding process.
- (5) Mutual actions between balls and grains can occur.

The effect of grinding aids on the floatability of cassiterite

1. Table 2 shows the effect of various grinding aids on the floatability of cassiterite in the experiments carried out under the following conditions: grinding pulp concentration – 65%, grinding time – 5 minutes, concentration of benzyl arsenic acid – 2240 mg/dm³, pH 2.7.

Table 2. Effect of grinding aids on floatability of cassiterite

Grinding aids	Dosage of aids kg/Mg	Grinding productivity, % of -0.074 mm	Grinding productivity, % of -0.04 mm	Flotation productivity, %
Water	0	70.53	61.09	51.60
Ammonium acetate	0.05	71.36	62.15	26.40
Benzyl arsenic acid	0.05	75.00	63.71	58.00
Sodium tripolyphosphate	0.50	73.32	64.48	17.80
Sodium hexametaphosphate	0.50	73.20	63.63	9.60
Copper sulphate	0.05	71.54	61.14	26.18

It is seen from Table 2 that during the cassiterite flotation, the productivity of floating products decreases with the addition of grinding aids, except of benzyl arsenic

acid. Among them sodium hexametaphosphate creates the most pronounced decrease. Less decrease was observed for sodium tripolyphosphate. It is also shown that inorganic electrolyte, sodium tripolyphosphate, and sodium hexametaphosphate are simultaneously dispersants and depressants. They are more or less helpful in grinding but they cause cassiterite to be hydrophilic and thus decrease the surface tension in the pulp and the floatability of cassiterite (Wang 1977). Copper sulphate, though it can activate cassiterite, needs a long time to be helpful in grinding and the activating part combines with hydrophilic ions, decreasing the floatability of cassiterite. Only benzyl arsenic acid appeared to be both the grinding aid and the collector of cassiterite. It reduces not only grinding work consumption but also remarkably raises the floatability of cassiterite.

2. The effect of concentration of collector on the floatability of cassiterite in the presence of grinding additives.

The experimental results at benzyl arsenic acid concentration of 50 mg/Mg, grinding pulp density of 65%, grinding time 5 min., and pH 2.7 are shown in Fig. 4.

It is seen from Fig. 4 that it is the best to select the collector with the concentration of 2240 mg/dm³. Productivity can be increased from 51.5% to 58%. Above or below this concentration, the flotation not only changes but also becomes depressed. Considering the past experiments, we can achieve no better result than that observed at the collector concentration of 2240 mg/dm³.

Research on the floatability of ground products

1. Flotation experiments and products

For the following experimental conditions: tested materials – 5 grams, concentration of slurry – 65%, benzyl arsenic acid concentration in flotation – 2240 mg/dm³, and pH 2.7, grinding time and fines are to be tested if the former is changed. The result is that fines is increased as the time of grinding prolongs, which results in the increase of flotation productivity of cassiterite. It can be as high as 92.7% after 15 minute grinding, and –200 mesh grain size productivity is 96%. But then it goes down, to 63.2% after 16 minutes grinding when –0.074 mm (–200 mesh) productivity is 98.1%.

2. The effect of collector concentration (benzyl arsenic acid) on floatability of cassiterite

For the following experimental conditions: 5 grams of the ore, grinding time – 15 min., concentration of solid –65%, and pH 2.7, different amounts of benzyl arsenic acid are added during the experiments. When the concentration of benzyl arsenic acid is

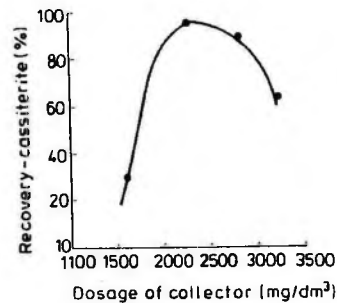


Fig. 4. Effect of dosage of collector on the flotation productivity when grinding additive is added

1000–3200 mg/dm³, the productivity of cassiterite is about 70% and even 92%, and when the above concentration is surpassed, the productivity decreases (compare Table 2 with Fig. 4). It is shown that when grinding aids are added at the fixed collector concentration, the productivity can be as high as 58% and when different amounts of the collector are added at the fixed concentration of grinding aids, the best productivity is 58%, too. Without grinding aids, the productivity can reach 76% when the concentration of benzyl arsenic acid is 2240 mg/dm³ and the productivity is 92.7%. Therefore from these experiments we can come to the conclusion that it is better not to use grinding aids as far as cassiterite productivity is concerned. Besides, it can lower the cost of reagents.

3. The effect of pulp pH on cassiterite floatability

For the following experimental conditions: grinding time – 15 min., concentration of pulp – 65%, reagent concentration – 2240 mg/dm³, the experiments show that the effect of pulp pH on cassiterite is obvious. The cassiterite floatability is better in acidic pulp than in approximately neutral pulp which corresponds with our past experiments.

CONCLUSIONS

1. Comparing cassiterite with quartz, the former is easier to be ground and crushed. The idea that cassiterite is difficult to be ground and crushed can only be limited to some particular or individual ore. Obviously, rough grains are easier to be ground than fine ones.

2. Wet grinding is more efficient than dry grinding. Different water content leads to the different grinding results: the more water is added, the better are the results of grinding. There is an optimum water content of 70–80%, while above or below this percentage the results were much worse.

3. The addition of surface activator and inorganic electrolyte is advantageous in the reduction of grinding energy consumption and in the increase of grinding efficiency, but this effect is limited to certain conditions. Grinding aids (surface activators) such as ammonium acetate, benzyl arsenic acid and copper sulphate exhibit grinding improvement only at low concentration (0.05 kg/Mg). Sodium hexametaphosphate is beneficial in grinding only at concentration of 0.5 kg/Mg. Sodium tripolyphosphate can be helpful at different concentrations but it produces the best result at 0.05 kg/Mg. Among the above five grinding aids benzyl arsenic acid is the best one, the next is sodium tripolyphosphate. As it has the function of restraint on cassiterite, so it is better to use benzyl arsenic acid as its grinding aid.

4. The addition of grinding aids has effects on the floatability of cassiterite. The foam products in flotation are better dealt with benzyl arsenic acid. The other four aids have less effects to some extent. Among them sodium hexametaphosphate and sodium trimeric phosphate have least effects.

5. From the experiments on the influence of concentration of collector on flotation it is shown that the best collector concentration is 2240 mg/dm³ with or without the addition of grinding aids. But, when grinding aid is added, the productivity can be raised from 51.6% to 58%. Other amounts of collector cannot change its flotation activation or can even cause depression.

6. The grinding fines of cassiterite is increased with the increase of grinding time and flotation productivity increases with the increase of fines. But it can reach no more than 92.7% for the following conditions: grinding time 15 min. and -0.074 mm (-200 mesh) grain size productivity is 96%.

7. When grinding time is 15 min., the examination of the concentration of benzyl arsenic acid shows that cassiterite flotation productivity is above 70% or even as high as 92%, provided that the concentration of benzyl arsenic acid is 1600 mg/dm³. Much higher efficiency of the flotation was observed when grinding aids were introduced. Thus, from our experiments we think that it is better not to use grinding aids. In addition, reagent concentration can be reduced and the cost can be lowered.

8. Generally, when pH was within the range of 2-4, the most satisfied results were obtained.

REFERENCES

- DUAN XIXIANG (1981), Yunnan Metallurgy, No. 2, pp. 17-26.
- EL-SHALL H., GORKEN A., SOMASUNDARAN P. (1979), *Effect of chemical additives on wet grinding of iron ore minerals*. Proceed. of XIII Intern. Mineral Process. Congr., (Warsaw), Vol. 1, ed. J. Laskowski, Elsevier, p. 695-726. pp. 451-481.
- EL-SHALL H., VIDINAGE S., SOMASUNDARAN P. (1979), *Grinding of quartz in amine solutions*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 6, No. 2, pp. 105-117.
- KARMAZIN V.V. et al. (1975), *Study of some trends in selective grinding and their application to processing of fine-disseminated iron ores*. Proceed. of XI Intern. Min. Process. Congr., (Cagliari), special volume, Ente Minerario Sardo, pp. 11-33.
- KLIMPEL R., MANFROY W. (1977), *Development of chemical grinding aids and their effect on selection for breakage and breakage distribution parameters in the wet grinding of ores*. Proceed. of XII Intern. Mineral Process., Congr., (Sao Paulo), Meeting 1, Paper 3, Proceed. ed. D.N.P.M., Sao Paulo 1980, Vol. 1, pp. 65-91.
- LI QIHENG et al. (1982), Journal of Kunming Institute of Technology, No. 1, pp. 82-93.
- SOMASUNDARAN P. (1983), Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, No. 2, (Supplement), pp. 185-194.
- TRAHAR W.J., WARREN L.J. (1976), *The floatability of very fine particle - a review*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 3, No. 2, pp. 103-131.
- WANG WENQIAN (1979). Non-Ferrous Metal, No. 1, pp. 22-29.
- WESTWOOD A. R. C. (1968), *Effects of adsorption on hardness and the mobility of near-surface dislocations in non-metals*. Chapter in: *Advances in Materials Research, 2, Microplasticity*. New York, Interscience Publisher, pp. 365-382.
- ZENG XIANBIN (1983), Metallic Ore Dressing Abroad, No. 3, pp. 11-14.

YANG AO, (1994), Wpływ środków wspomagających mielenie na flotowalność zawiesin kasyterytowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 37–46 (English text)

Badano wpływ różnych substancji, znanych jako wspomagające rozdrabnianie, na mielenie i flotację kasyterytu. Wiadomo, że dodatek pewnych środków powierzchniowo-czynnych lub elektrolitów nieorganicznych wpływa na zmniejszenie zużycia energii potrzebnej do rozdrabniania oraz może zwiększać skuteczność tego procesu. Zjawisko to występuje jedynie w ściśle określonych warunkach. Przebadano 5 substancji, które okazały się pomocne w procesie mielenia przy różnym ich dozowaniu do procesu. Dodatek octanu amonu, kwasu benzyloarsenowego i siarczanu miedzi wykazywał skuteczność jedynie w ilości 0,05 kg/Mg. Heksametrafosforan sodu okazał się skuteczny jedynie w ilości 0,5 kg/Mg. Trójpolifosforan sodu był natomiast skuteczny w różnych stężeniach, ale najlepsze wyniki gwarantował przy dozowaniu go do mielenia w ilości 0,05 kg/Mg. Najkorzystniejsze działanie wspomagające mielenie wykazywał kwas benzyloarsenowy, a następnie trójpolifosforan sodowy. Zauważono jednak, że podczas stosowania kwasu benzyloarsenowego jako kolektora we flotacji kasyterytu wszystkie badane substancje dodawane uprzednio do mielenia wpływały niekorzystnie na wyniki flotacji.

Ünal AKDEMİR*, Cahit HIÇYILMAZ**

SHEAR FLOCCULATION OF CHROMITE FINES BY AMINE

Shear flocculation of chromite fines using amine D acetate as collector was investigated by examining the effects of pH, collector amount, flocculation time, stirrer speed and solid amount. The degree of flocculation was interpreted in terms of reduction in turbidity and increase in the amount of settled material. Hydrophobicity and zeta potential are the dominant factors governing the extent of shear flocculation. The experiments carried out at optimum conditions indicated that turbidity was reduced from 10500 NTU to 946 NTU and the amount of settled material was increased from 11.3 to 86.92% by shear flocculation.

1. INTRODUCTION

Recovery of minerals below a certain size is difficult and these are often discarded as slimes. Recently the methods to recover fine particles such as oil agglomeration, carrier flotation, magnetic flocculation and shear flocculation are gaining importance. Among these methods, shear flocculation is advantageous for flotation systems since the aggregates are hydrophobic and thus suitable for direct recovery by froth flotation (Warren 1981). Shear flocculation can simply be defined as the aggregation of hydrophobic particles in a suitable stirring (shear) regime which is exceeding repulsive energy barrier. Some of the mineral systems whose shear flocculation was studied are scheelite (Warren 1975; Sivamohan and Cases 1989), cassiterite (Warren 1982; Bilgen 1992), hematite (Fuerstenau et al. 1988), fluorite (Sivamohan and Cases 1989), rutile (Song and Lu 1990), galena (Subrahmanyam et al. 1990), apatite (Yongping and Mulong 1988), and quartz (Raju et al. 1991). Shear flocculation of chromite fines has not been investigated yet. The aim of this study is to investigate the aggregation of chromite fines by shear flocculation.

2. MATERIALS AND METHODS

The sample used in this study was a gravity concentrate from the Üçköprü plant in Turkey. It was enriched by further tabling and beaker decantation. The grinding was carried out in a porcelain mill using pebble as the grinding media. Ground sample was

* Cumhuriyet University, Sivas, Turkey.

** Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

washed in dilute HCl solution and then in distilled water a few times. Fine fraction (-10 micron) was obtained by beaker decantation calculated according to Stokes' law. Chemical analysis of the sample is as follows:

Cr₂O₃: 53.93%; FeO: 14.40%; Al₂O₃: 15.14%; MgO: 13.40%; SiO₂: 2.79% and CaO: 0.22%.

Particle size analysis determined by Coulter Counter is presented in Fig. 1.

Shear flocculation experiments were carried out in a 1400 ml cell using 0.50 to 5.00 g solid and double distilled water. The pH of the solution was adjusted by dilute HCl or NaOH.

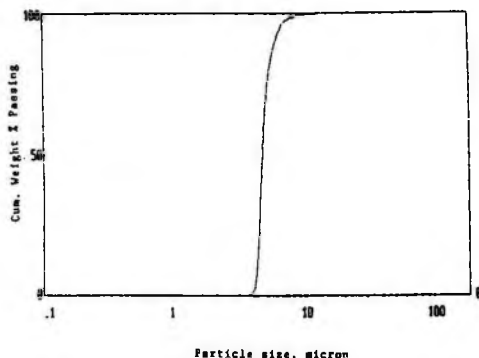


Fig. 1. Size distribution of the sample determined by coulter counter

Turbidity measurements were made at the beginning (T_i) and at the end (T_f) of each experiment. The ratio of final to initial turbidity (T_f/T_i) was defined as turbidity ratio and was used as a criterion to evaluate the results. Low turbidity ratios indicated the success of flocculation.

The other criterion of interpreting the results was the amount of settled material (%). At the end of each experiment, a portion of sample was transferred to an Andreasen pipette, while stirring was going on. 10 ml samples were withdrawn immediately ($t = 0$) and at the end of 18.5 minute from the Andreasen pipette. The initial weight (W_i) and the final weight (W_f) of suspended material were found and the amount of settled material was calculated as follows:

$$\text{Settled Material (\%)} = 100 - (W_f/W_i \cdot 100)$$

High percentage of settled material means that flocculation is successful.

Zeta potentials were measured in a Rank Brothers microelectrophoresis apparatus.

3. RESULTS

Zeta Potential

Zeta potential of chromite at different pH values and at different concentrations of amine D acetate is given in Fig. 2.

Adsorption of positive amine ion on chromite surface increased the iep (isoelectric point) from pH 5.1 to nearly 9.

Effect of pH

The results of experiments carried out to investigate the effect of pH are given in Fig. 3.

Shear flocculation is possible within a high pH range (4-11) but most marked results were obtained at pH 9 where zeta potential was minimum.

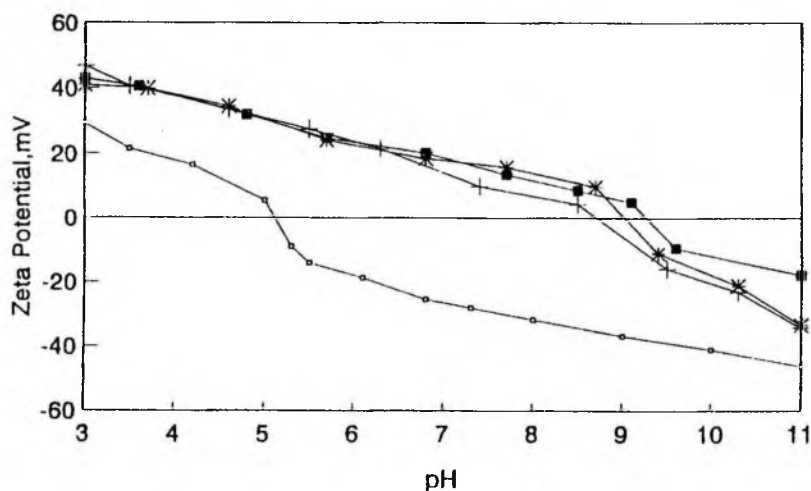


Fig. 2. Effect of different concentrations of amine D acetate on zeta potential of chromite: —○— no collector, + 10 mg/dm³, * 20 mg/dm³, ■ 70 mg/dm³

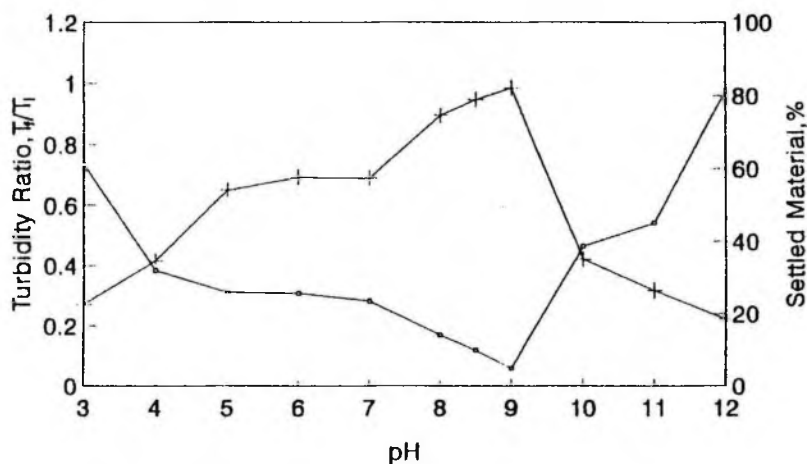


Fig. 3. The effect of pH on shear flocculation of chromite (collector: 20 mg/dm³, stirrer speed: 630 rpm, stirring time: 30 min.). —□— turbidity ratio T_f/T_0 , + settled material, %

Effect of collector concentration

Figure 4 shows the variation of turbidity ratio and amount of settled material with collector concentration from 0 to 100 mg/l. It is seen that shear flocculation is possible even with 10 mg/l amine D acetate and the extent increases with increasing concentrations. However, the rate of increase is not too high after a concentration of 20 mg/l. High turbidity ratio and low amount of settled material in the absence of collector indicate the significance of hydrophobicity induced by collector addition.

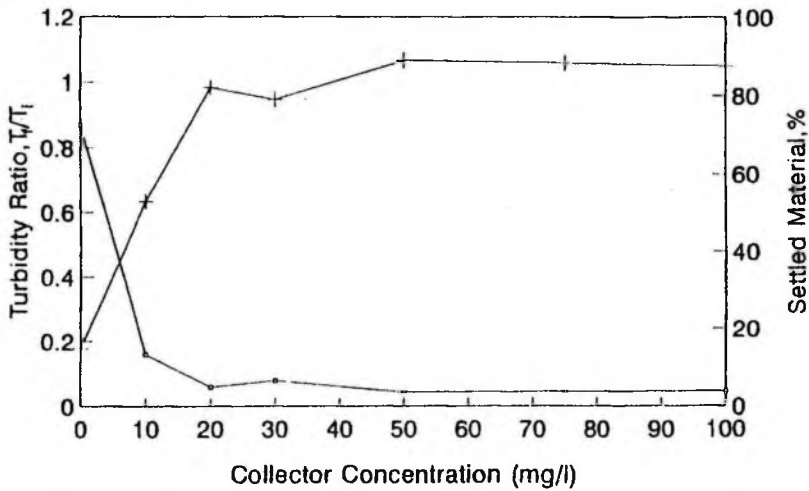


Fig. 4. Effect of collector concentration on shear flocculation of chromite (pH: 9.0; stirring speed: 630 rpm; stirring time: 30 min.). —□— turbidity ratio T_f/T_i , + settled material, %

Effect of flocculation time

In contrast to Warren's experiments (1975) with ultrafine scheelite particles, shear flocculation of chromite fines was found to be a rapid process starting immediately and, in fact, ending after 30 minutes (Fig. 5). An interesting point was that flock-breakdown occurred with stirring times exceeding 30 minutes.

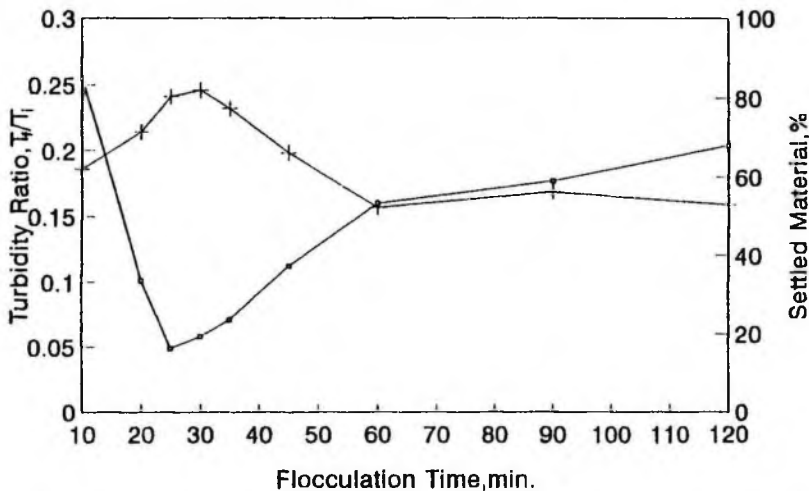


Fig. 5. Effect of flocculation time on shear flocculation of chromite (pH: 9.0; collector: 20 mg/dm³; stirring speed: 630 rpm). —□— turbidity ratio T_f/T_i , + settled material, %

Effect of stirrer speed

Figure 6 indicates that shear flocculation is possible within a high stirrer speed range from 0 to 870 rpm but best results were obtained at medium speeds (580 and

630 rpm). Low amount of settled material at 1200 rpm shows the difficulty of particle aggregation at high stirring regimes.

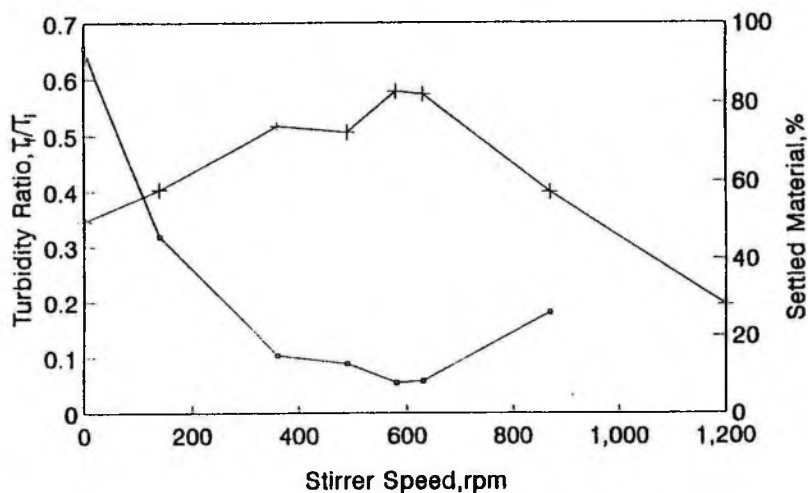


Fig. 6. Effect of stirrer speed on shear flocculation of chromite (pH: 9.0; collector: 20 mg/dm³, stirring time: 30 min.). —□— turbidity ratio T_f/T_i , + settled material, %

Effect of suspension concentration

An increase in particle concentration increased the amount of collision rate hence the degree of shear flocculation (Fig. 7). However the rate of increase was lower than that of ultrafine scheelite particles (Warren 1975). The amount of suspended particles

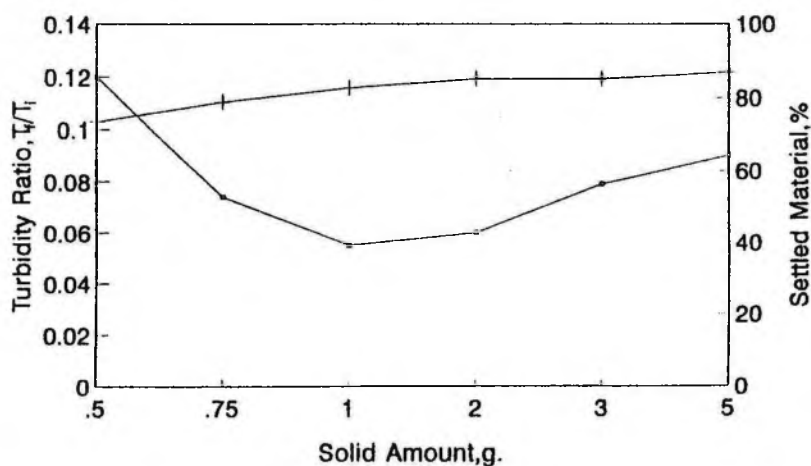


Fig. 7. Effect of particle concentration on shear flocculation of chromite (pH: 9.0, collector: 20 mg/dm³, stirring speed: 580 rpm, stirring time: 30 min.). —□— turbidity ratio T_f/T_i , + settled material, %

decreased only from 26 to 13% with increasing particle concentration from 0.5 to 5.00 g.

4. DISCUSSION

Most pronounced results obtained at pH 9 where zeta potential is minimum prove the findings of several authors (Sivamohan and Cases 1990; Raju et al. 1991) that zeta potential and shear flocculation are highly correlated. However, flocculation observed at pH 5 where zeta potential is around 30 mV contrasts with classical DLVO theory. In this case, hydrophobic association must be considered. According to this theory (Lu and Li 1984), the hydrophobic interaction energy has been reported to be 1–2 orders of magnitude greater than electrostatic repulsion and van der Waals attraction.

Shear flocculation of chromite fines was found to be a rapid process which is contradictory to Warren's findings (1975). This may be due to coarser particle size compared to ultrafine scheelite particles since kinetic energy of impact increases with increasing mass.

An interesting point is the possibility of flocculation at very low stirrer speeds in contrast to many studies. Flocculation at a low stirrer speed (140 rpm) shows that hydrophobic association may be more important than kinetic energy for aggregation.

According to Levich's equation (1962), the number of collisions and particle concentration are related as follows:

$N \sim a n_0^2$ where N is collision number and n_0 is initial particle concentration. According to this, a ten-fold increase in concentration should increase the number of collisions 100-fold. Although it was not measured, the number of collisions in this study in per cent of fine material remaining as suspension does not decrease in this order, but still particle crowding is another factor increasing the extent of shear flocculation.

5. CONCLUSIONS

1. Shear flocculation of fine chromite is possible in amine D acetate solutions.
2. Optimum conditions for the flocculation were found as follows: pH: 9.0; collector: 20 mg/l; stirrer speed: 580 rpm; and flocculation time: 30 min. Turbidity was reduced from 10 500 NTU to 946 NTU and the amount of settled material increased from 11.3 to 86.92% in the experiment carried out in optimum conditions.
3. Hydrophobicity and zeta potential were found to be the most important parameters affecting the extent of shear flocculation. Best results were obtained at pH values where surface charge is minimum.
4. Other factors contributing to the degree of flocculation were stirrer feed, flocculation time and particle concentration. Experiments indicated that shear flocculation was a rapid process and that aggregation was possible at low stirrer speeds.

REFERENCES

- BILGEN S. (1992), *Shear flocculation of fine cassiterite*. Ph. D. Thesis, Cornwall School of Mines, England.
- FUERSTENAU D.W., LI C. and HANSON J. S. (1988), *Shear flocculation and carrier flotation of fine hematite*. In: *Production and Processing of Fine Particles*, Plumpton (ed.), p. 329.
- LEVICH V.G. (1962), *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- LU S. and LI G. (1984), *J. Wuhan Iron and Steel Univ.*, 2, p. 1.
- RAJU G.B., SUBRAHMANYAM T.V., SUN Z. and FORSLING W. (1991), *Shear flocculation of quartz*. *Int. J. of Mineral Process.*, 32, pp. 283–294.
- SIVAMOHAN R. and CASES J. M. (1989), *Dependence of shear flocculation on surface coverage and zeta potential*. *Int. J. of Mineral Process.*, 50, pp. 161–172.
- SONG S. and LU S. (1990), *The hydrophobic aggregation flotation of rutile particles*. In: *Advances of Fine Particle Processing*, Hanna J. and Attia Y. (eds.), pp. 279–283.
- SUBRAHMANYAM T. V., SUN Z., FORSSBERG K.S.E. and FORSLING W. (1990), *Shear flocculation and flotation of galena and synthetic PbS*. In: *Advances of Fine Particle Processing*, Hanna J. and Attia Y. (eds.), pp. 269–278.
- WARREN L. J., (1975), *Shear flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions*. *J. of Colloid and Interface Science*, 50, p. 307.
- YONGPING H., MULONG Y. (1988), *Controlled dispersion shear flocculation separation of ultrafine apatite from rhodochrosite*, in: *Production and Processing of fine Particles*, ed. Plumpton, pp. 353–362.

Akdemir Ü., Hiçyılmaz C., (1994), *Shear flocculation mulów chromitowych przy użyciu amin, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 47–53

W pracy badano przebieg procesu flokulacji ścinającej (*shear flocculation*) zawiesin chromitowych przy użyciu octanu aminy D jako kolektora. Określono wpływ pH środowiska, ilości kolektora, czasu flokulacji, prędkości obrotów mieszadła oraz zagęszczenia części stałych. Stopień flokulacji oceniano poprzez pomiar stopnia zmętnienia zawiesiny oraz ilości sedymentującego materiału. Zauważono, że głównym czynnikiem decydującym o stopniu shear flocculation jest hydrofobowość ziarn i wartość ich potencjału zeta. Stwierdzono doświadczalnie, że w warunkach optymalnych metodą shear flocculation zmętnienie zawiesiny można zmniejszyć z 10 500 NTU do 946 NTU a wychód materiału sedymentującego zwiększyć z 11,3 do 86,9%.

Sedat BILGEN*, Barry A. WILLS**

HYDROPHOBIC AGGREGATION OF CASSITERITE BY STIRRING

Fine cassiterite particles ($-10\ \mu\text{m}$) were aggregated by stirring when the particle surfaces were made hydrophobic with sulphosuccinamate surfactant. Optimum collector concentration was different at different pH values. Floc formation started immediately but floc growth required 30–45 min. agitation. The adsorption mechanism of sulphosuccinamate on cassiterite is mainly through electrostatic attraction with involvement of a chemisorption component. Flocs had an open structure which decreases the possibility of entrainment of gangue particles in the flocs.

1. INTRODUCTION

Flotation recovery of many minerals decreases as the particle size decreases and fine particles are often removed prior to flotation. In particular, flotation is very inefficient in recovering cassiterite from the $-6\ \mu\text{m}$ fraction. This fraction is generally removed as slime before flotation (Bulled 1982; Lepetic 1986). About 50% of the tin distribution of the cassiterite flotation feed at Wheal Jane Mine, Cornwall, England was either in the $-6\ \mu\text{m}$ fraction or specific gravity less than 4.0 fraction which shows considerable locking to silicates (Hobba 1984).

By increasing the apparent particle size it is possible to recover fines by flotation. Hydrophobic aggregation, which requires hydrophobic particle surface (Bilgen and Wills 1991), is the aggregation of particles under high shear conditions.

This paper presents the study on hydrophobic aggregation of fine cassiterite. Adsorption mechanism of sulphosuccinamate, the effect of stirring time and particle size on the flocculation were discussed.

2. MATERIAL AND METHODS

Flocculation

A cassiterite sample taken from the high grade gravity tin concentrate produced at Wheal Jane, England was used in the experiments. It was ground in a tab mill and mortar and the particles finer than $10\ \mu\text{m}$ were separated by beaker decantation.

* Middle East Technical University, Mining Engineering Department, 06531 Ankara, Turkey.

** Camborne School of Mines, Redruth, Cornwall, England.

The experiments were carried out in a 1-litre beaker. A frame with four PVC baffles was inserted in the beaker to provide turbulence in the suspension and to prevent vortex formation and air entrainment when the suspension was stirred at high speeds. A stainless steel single-bladed paddle stirrer was inserted and located about 10 mm above the base of the beaker.

The size distribution was determined by Andreasen pipette.

One litre of double distilled water was added to 1 g of the mineral powder in the beaker and the suspension was stirred for 20 min. at 1500 rpm for wetting and dispersion. The pH was then adjusted to the required pH, the speed decreased to the predetermined speed and the collector was introduced. HCl and NaOH were used as pH regulators and sulphosuccinamate (Allied Colloids surfactant CA 540) as collector. At the end of the test the suspension was syphoned off into the Andreasen pipette while stirring continued.

Electrokinetic Measurements

Pure stannic oxide produced by Fisons was used without further treatment for electrokinetic measurements.

To prepare the solutions, sufficient amount of the sample and double distilled water were put in a beaker and the pH was adjusted with HCl or NaOH. To ensure particle dispersion, solutions were kept in an ultrasonic bath for 1 min.

A Rank Brothers Micro-Electrophoresis Apparatus Mark II, connected to a TV monitor through a camera was used to measure the electrophoretic mobilities at 25 C in a flat cell. At least 5 particles were timed in each direction at both stationary levels. The mobilities were averaged and the zeta potentials calculated using the Smoluchowski equation (Smith 1973).

3. RESULTS

The experiments were carried out by stirring the suspensions for 5, 15, 30, 45 and 60 min. at four different pH values (3.0, 4.0, 5.0 and 6.0) by using five different collector concentrations (0.0, 0.2, 1.0, 3.0 and 5.0 mg/l). Since the stirrer speeds of 250 and 400 rpm were found to be the optimum speeds at pH 3.0 and the other pHs (Bilgen and Wills 1992), respectively, these speeds were kept constant at related pHs.

The results of the experiments carried out at pH 3.0 are given in Fig. 1. The 0.0 and 0.2 mg/l series were not included in the figure because the particle size distributions gave d_{57} , d_{60} rather than d_{50} (equivalent Stokes' diameter corresponding to 50% by weight undersize). At least 1.0 mg/l CA 540 was required for the flocculation and aggregation started immediately when sufficient amount of collector was present in the pulp. However, it took 30–45 min. to reach equilibrium. Although the d_{50} decreased when the suspension was stirred longer than 30–45 min. it was still coarser than the d_{50} of 5 min. for each collector concentration.

At pH 4.0, while the particles were dispersed with stirring in the absence of collector they were aggregated when the collector was introduced (Fig. 2). Maximum

d_{50} was obtained by stirring the suspension 45 min. at 1.0 mg/l CA 540 concentration. The collector concentrations of 3.0 and 5.0 mg/l did not produce a significant increase

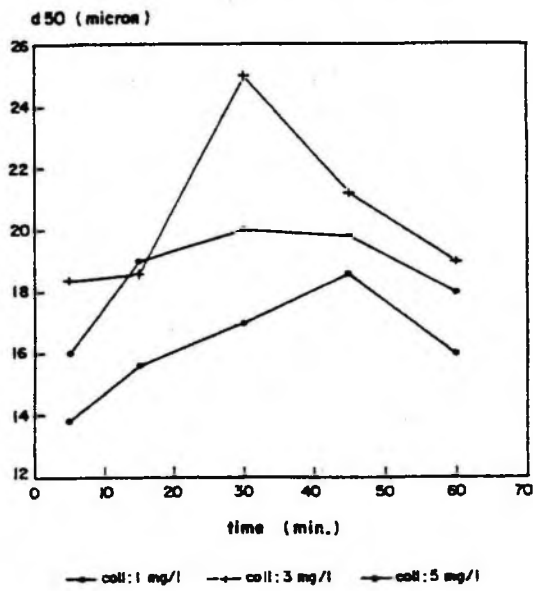


Fig. 1. Variation of degree of aggregation with stirring time at pH 3.0; stirring speed: 250 rpm

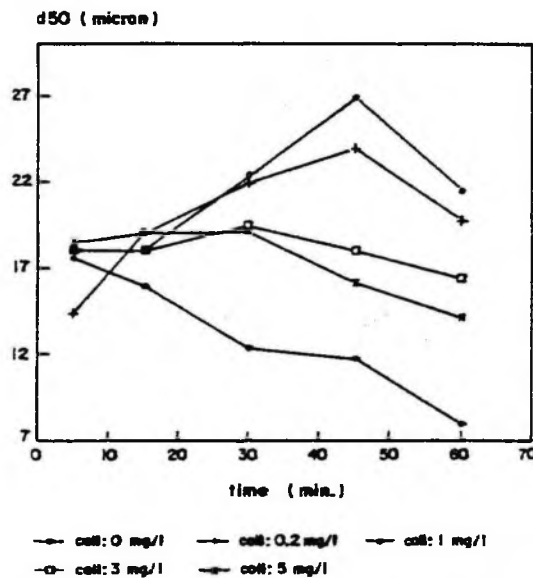


Fig. 2. Variation of degree of aggregation with stirring time at pH 4.0; stirring speed : 400 rpm

in d_{50} but they kept it relatively same throughout the studied time range. After stirring 60 min. d_{50} values were 16.4 and 14.2 μm at 3.0 and 5.0 mg/l concentration, respectively, where it was 8.0 μm without collector. The aggregation had taken place immediately, with a sufficient amount of collector at pH 3.0 but it did not happen at pH 4.0. Except for 0.2 mg/l, the d_{50} showed no change during first 15 min. On the other hand, Fig. 3 shows that the amount of fine particles ($\sim 4.5 \mu\text{m}$) decreased when the amount of CA 540 was more than 0.2 mg/l, indicating the aggregation of these fines.

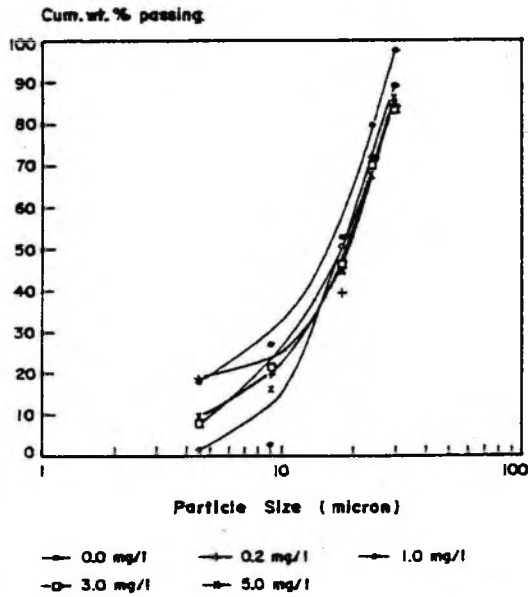


Fig. 3. Particle size distribution at pH 4.0; stirring speed: 400 rpm, time: 15 min.

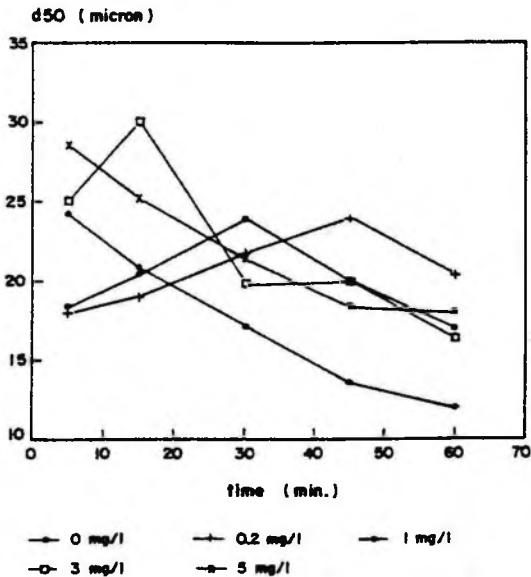


Fig. 4. Variation of degree of aggregation with stirring time at pH 5.0; stirring speed: 400 rpm

However, the absence of a significant shift in d_{50} indicates that the aggregates were not coarse enough to shift d_{50} .

The suspension was heavily aggregated without collector within 5 min. by stirring at pH 5.0, the d_{50} being almost 25.0 μm (Fig. 4). This is not unexpected because pH 5.0 was the pH where maximum coagulation took place (Bilgen 1992). The aggregates were broken up with increased stirring time, resulting in a sharp decrease in d_{50} values. While 15 min. stirring gave maximum d_{50} at 3.0 mg/l concentration it was 30 and 45 min. for 1.0 and 0.2 mg/l CA 540, respectively, showing that the stirring times corresponding to maximum d_{50} s of each concentration level decreased with increased collector concentration.

The particles were more dispersed in first 15 min. at 0.2 and 1.0 mg/l CA 540 than the particles of collectorless suspension. It was only 5.0 mg which produced a d_{50} greater than the d_{50} of original suspension after stirring 5 min. The d_{50} increased with CA 540 above 1.0 mg/l by stirring 5 min. but maximum d_{50} was still smaller than that of 3.0 mg – 15 min. series which was maximum of this group.

The d_{50} dropped sharply to 20.0 μm from 30.0 at 3.0 mg/l when the stirring time was increased from 15 to 30 min. Figure 5 shows the size distributions of 0.0 mg – 15 min., 3.0 mg – 15 min. and 3.0 mg – 30 min. series. Fine particle contents of the

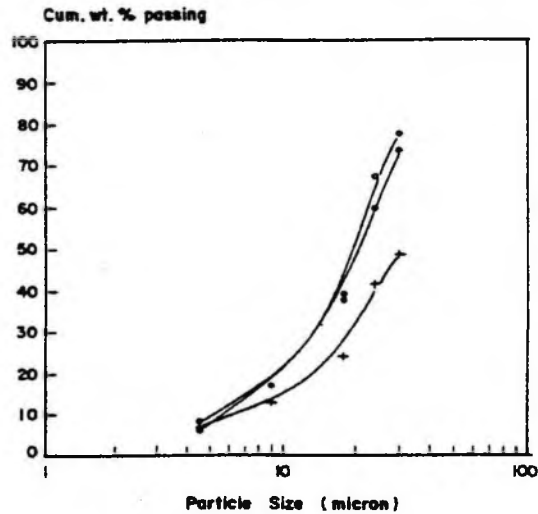


Fig. 5. Particle size distribution at pH 5.0; stirring speed: 400 rpm

—○— 0.0 mg/l, 15 min —△— 3.0 mg/l, 15 min
—×— 3.0 mg/l, 30 min

suspensions being the same in three cases indicate that they were aggregated just by stirring so it was the collector's effect for the aggregation of coarser ones. After stirring 15 min. 50% of the aggregates were coarser than 30.0 μm . When the stirring time was increased to 30 min. these coarse aggregates started to disperse. This shows that the energy of impact exceeds the energy of hydrophobic association when the flocs reach a certain size and breaks up the flocs. It may be concluded that during the early stages of flocculation the degree of hydrophobicity is dominant but in the later stages the impact

due to the collision of flocs comes into effect and finally the energy of hydrophobic association and the energy of impact balance each other, so equilibrium is reached.

4. DISCUSSION

Stirred suspensions of cassiterite aggregated more when the particle surfaces were made hydrophobic by sulphosuccinamate collector. The collector concentrations corresponding to maximum aggregations were different at each pH and higher degree of hydrophobic aggregation was obtained with increased acidity. This is apparently related to the degree of hydrophobicity and consequently with the adsorption of sulphosuccinamate on cassiterite surface.

Sulphosuccinamate adsorption

Sulphosuccinamate is an anionic collector. The surface chemistry of the adsorption of sulphosuccinamate surfactant on cassiterite has been studied by a variety of experimental techniques. While found to be chemical in nature, sulphosuccinamate adsorption has been shown to be strongly influenced by collector/mineral electrostatic attraction. Maximum adsorption and flotation recovery occurring when the mineral surface is positively charged and hence of opposite sign of the collector (Berger et al. 1980; Salas et al. 1977; Goschin and Solari 1983).

The variation of zeta potential of stannic oxide with pH for different collector concentrations is given in Fig. 6. Zeta potential decreased with increasing collector concentration up to pH 6.0. Furthermore, the decreasing degree of zeta potential of the

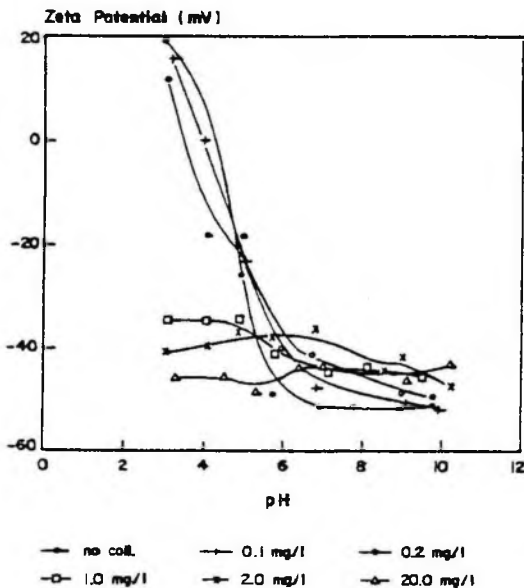


Fig. 6. Effect of collector concentration on zeta potential of stannic oxide

mineral is higher at pH values below the isoelectric point (iep). In this respect sulphosuccinamate physically adsorbed on cassiterite surface.

On the other hand, again up to pH 6.0 at and above 1.0 mg/l collector concentration zeta potential remained same at each concentration. In other words the degree of acidity of the environment did not play a significant role. Moreover, decrease in zeta potential continued at and above the iep; so, it can be said that chemical adsorption also took place.

The charge develops on cassiterite surface because of the adsorption-dissociation of H^+ from the surface hydroxyls (Jaycock et al. 1964), and below the iep the number of $SnOH_2^+$ sites increases with increased acidity. Therefore, there will be more $SnOH_2^+$ sites available for the adsorption of collector at pH 3.0 and the number of the sites will decrease with increased pH. This explains higher degree of aggregation at pH 3.0 and also gives evidence for the dominance of physical adsorption. At pH 5.0 and 6.0, the effect of physical adsorption is expected to be less and chemisorption component of the adsorption mechanism will be relatively more effective. Requirement of higher collector concentration at these pHs (e.g. 5.0 mg/l at pH 6.0) together with the electrokinetic measurements may indicate that more amount of the collector should be available in the pulp for a sufficient chemical adsorption.

Electrokinetic behaviour and hydrophobic aggregation of the cassiterite lead to a conclusion that the adsorption mechanism of sulphosuccinamate is a combination of physical and chemical adsorption. Although the lack of quantitative data makes it difficult to say which one is dominant, overall electrokinetic behaviour shows apparent dominance of physical adsorption.

Stirring time

Hydrophobic aggregation has been reported to be a relatively slow process, requiring long conditioning times (Warren 1975). Our experiments have shown that aggregation started immediately but longer stirring was necessary to reach equilibrium. The d_{50} shifted to 18.4 μm from 4.5 after 5 min. stirring with CA 540 concentration of 3.0 mg/l at pH 3.0. However, the system reached equilibrium after 30 min. stirring, where the d_{50} was 25.0 μm (Fig. 1). Although larger flocs were broken up with longer stirring because they possess higher kinetic energy than the smaller ones and the energy of impact during collision exceeds the energy of hydrophobic association the aggregation was still better than that at 5 min. At pH 4.0, increase in the d_{50} was observed within 15 min. but as seen from Fig. 3 the aggregation had already started. These results support the suggestion that to commence or accelerate the aggregation of fine particles with high surface charge it is probably necessary to form seed flocs initially (Bilgen and Wills 1992).

Stirring time varied from 5 to 45 min., depending on pH. Warren (1982), found the optimum stirring time for cassiterite of $-6 \mu m$ as 30–60 min. Our sample was slightly coarser ($-10 \mu m$) than the sample Warren used. Very narrowly sized ultrafine scheelite was found to require stirring as long as 90 min. (Warren 1975), but 5 min. agitation was sufficient for scheelite sample which was not narrowly fractioned (Sivamohan 1988). Slime coating of ultrafine scheelite particles to coarser ones took place within

shorter time (Warren 1975a). Quartz particles of $-5 \mu\text{m}$ aggregated with the coarse size fraction of $-38+20 \mu\text{m}$ within 15 min. (Raju et al. 1991). Samygin et al. (1968) found that the adhesion rate of fines to coarse particles to be 10^3-10^4 as high as the rate of cohesion between the fines. Evidently, particle size distribution affects the agitation time in hydrophobic aggregation.

Floc structure

From the observation of the samples under binocular microscope before and after the agitation it was seen that the particles were aggregated after stirring but they were not closely packed. The flocs had an open structure. When compared to the collectors with shorter hydrocarbon chains such as streyene phosphonic acid which has a hydrocarbon chain of C_6H_5 (Jarret and Warren 1977), sulphosuccinamate with a chain of $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ is expected to produce more open floc structure.

Entrainment of gangue particles in the flocs is not desired but inevitable. However, the possibility of entrainment should be more for closely packed flocs. Then, loose floc structure becomes an advantage rather than a disadvantage.

Hydrophobic aggregation is the first step of recovering fine particles. The aggregates produced should be tough enough to withstand the turbulence in the following mineral processing operations. Therefore, floc strength is more important than the floc structure. Conditioning hydrophobic particles under high shear conditions has been reported to increase flotation recovery (Senior and Poling 1986; Subrahmanyam et al. 1990; Song and Lu 1990; Bulatovic and Salter 1989), indicating that the flocs were strong enough to resist the turbulence in flotation. Our observation, where shear flocculated material was stirred as long as 45 min. in a Denver laboratory flotation machine at 1500–2000 rpm, supports these reports. Besides this, column flotation following shear flocculation can be a suitable alternative method if the turbulence in conventional flotation becomes a handicap for the shear flocs.

5. CONCLUSIONS

Fine cassiterite particles hydrophobised with sulphosuccinamate were aggregated by stirring. Hydrophobic aggregation is a relatively slow process. Aggregation starts immediately but longer stirring is necessary for floc growth.

The adsorption mechanism of sulphosuccinamate on cassiterite surface is a combination of physical and chemical adsorption.

Hydrophobic aggregation has potential for the recovery of fine cassiterite particles which otherwise report to tailings.

REFERENCES

- BERGER F., HOBERG H. and SCHNEIDER F.U. (1980), *Erzmetall*, 333, p. 314.
BILGEN S. (1992), *Shear Flocculation of Fine Cassiterite*, Ph.D. Thesis, Camborne School of Mines, England.

- BILGEN S. and WILLS B.A. (1991), *Minerals Engineering*, 4, p. 483.
- BILGEN S. and WILLS B.A. (1992), *Proceed. IVth Int. Min. Process. Symp.*, Antalya, Turkey, G.Ozbayoglu (ed.), p. 96.
- BULLED D.A. (1982), *Proceed. XIV Int. Min. Process. Cong.*, Toronto, Canada, CIM ed. paper No. IV-7.
- BULATOVIC S.M. and SALTER R.S. (1989), *Proceed. Int. Symp. Processing of Complex Ores*, G.S. Dobby and S.R. Rao (eds.), p. 169.
- GOCHIN R.J. and SOLARI J.A. (1983), *Trans. IMM (sec.C)*, 92, p. C52.
- HOBBA W.J. (1984), *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, M.J.Jones and P.Gill (eds.), IMM, London, p. 397.
- JARRETT R.G. and WARREN L.J. (1977), *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 262, p. 57.
- JAYCOCK M.J., OTTEWILL R.H. and TAR I. (1964), *Trans. IMM*, 73, p. 255.
- LEPETIC V.M. (1986), *Advances in Mineral Processing*, P. Somasundaran (ed.), SME, Littleton CO, USA, p. 343.
- RAJU G.B., SUBRAHMANYAM T.V., SUN Z. and FORSLING W. (1991), *Int. J. Mineral Processing*, 32, p. 283.
- SALAS A.C., ARDAYA J. and NAVARRO E. (1977), *Int. Tin Symp.*, La Paz, Bolivia, Ministerio de Minería y Metalurgia.
- SAMYGIN V.D., BARSKII A.A. and ANGELOVA S.M. (1968), *Colloid J.*, 30, p. 435.
- SENIOR G.D. and POLING G.W. (1986), *Advances in Mineral Processing*, P.Somasundaran (ed.), SME, Littleton CO, p. 229.
- SIVAMOHAN R. (1988), *Production and Processing of Fine Particles*, Plumpton (ed.), Pergamon Press, London, p. 337.
- SMITH A.L. (1973), *Dispersion of Powders in Liquids*, G.D.Parfitt (ed.), 2nd edn., 1973, p. 86.
- SONG S. and LU S. (1990), *Advances in Fine Particle Processing*, J. Hanna and Y.A. Attia (eds.), 1990, p. 279.
- SUBRAHMANYAM T.V., SUN Z., FORSBERG K.S.E. and FORSLING W. (1990), *Advances in Fine Particles Processing*, J.Hanna and Y.A. Attia (eds.), p. 269.
- WARREN L.J. (1975), *J. Colloid and Interface Science*, 50, p. 307.
- WARREN L.J. (1975a), *Trans. IMM (sec.C)*, 84, p. C99.
- WARREN L.J. (1982), *Colloids and Surfaces*, 5, p. 301.

Bilgen S., Wills B.A., Agregacja hydrofobowa kasyterytu na drodze mieszania, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 55–63 (English text)

Drobne klasy ziarnowe ($\sim 10 \mu\text{m}$) kasyterytu były agregowane podczas mieszania. Ziarna materiału były wcześniej zhydrofobizowane przy użyciu surfaktanta sulfonowo-bursztynianowego. Optymalne stężenie kolektora było różne dla różnych wartości pH. Tworzenie się flokuł rozpoczynało się natychmiast po rozpoczęciu procesu jednak wzrost flokuł wymagał czasu 30–45 min agitacji. Stwierdzona, że mechanizm adsorpcji sulfonobursztynianu na kasyterytye ma przede wszystkim charakter przyciągania elektrostatycznego zawierającego w sobie składową chemisorpcji. Otrzymane flokuły miały luźną strukturę dzięki czemu charakteryzowały się zmniejszoną tendencją przechwytywania do swego wnętrza cząstek skały płonnej.

Kazim Eşber ÖZBAŞ*, Cahit HIÇYILMAZ*

CONCENTRATION OF BARITE AND FLUORITE MINERALS OF ESKISEHIR-BEYLİKAHİR DISTRICT

In this study, concentration possibilities of barite and fluorite minerals of the Eskisehir-Beylikahir district were investigated. Concentration studies were carried out on composite samples obtained by mixing representative samples of Küçükhöyüklütepe and Devebagirtantepe in the ratio of 2 to 1. During the concentration studies, gravity concentration, flotation, and high intensity magnetic separation were applied to recover barite and fluorite. The best results, a fluorite concentrate assaying 91.85% CaF₂ with 51.98% recovery, and a barite concentrate assaying 87.45% BaSO₄ with 49.61% recovery, were obtained by the combination of gravity concentration–flotation–magnetic separation, respectively.

1. INTRODUCTION

The Eskisehir-Beylikahir complex ore body is one of the biggest known deposits in Turkey, not only in thorium content but also in rare earth elements content. On the other hand, barite and fluorite reserves of the ore body are also great. Totally, barite and fluorite reserve of the Eskisehir-Beylikahir area is more than 20 000 000 t (Ersecen 1989). Also, it was proved that 1 278 949 t (proved reserve) of rare earth elements assaying 3.52% (La + Ce + Nd) and 380 000 t of thorium assaying 0.20% ThO₂ exist in the ore body (Ciftci 1986).

The Eskisehir-Beylikahir complex ore was beneficiated by Kutluata and Özden (1985), Ciftci (1986), and Yüce et al. (1992). In order to obtain marketable barite and fluorite products with higher recoveries, such a study was carried out (Özbas 1993).

2. MATERIALS AND METHODS

1177 kg and 1086 kg of representative samples were taken from Devebagirtantepe and Küçükhöyüklütepe, respectively, and a composite sample was prepared by mixing them in the ratio of 1 to 2. The composite sample was then crushed to –8 mesh (–2.36 mm). The major ore minerals are: fluorite, barite, and rare earth minerals with minor amounts of calcite, quartz, mica, apatite, manganese minerals (pyrolusite, psilomelane, polianite), hematite, pyrite, and limonite. Chemical analyses of the

* Middle East Technical University, Mining Engineering Department, Ankara, Turkey.

composite ore are given in Table 1. Mineral distributions of composite sample in screen fractions are given in Table 2.

Table 1. The results of the chemical analyses of the composite sample (O.D.T.Ü. 1993)

Element or compound	Amount by weight, %	Method of analyses
Total rare earth elements	6.50	ICP
CaCO ₃	2.80	Gravimetric
SiO ₂	1.30	Gravimetric
CaF ₂	52.47	Gravimetric
BaSO ₄	25.40	Gravimetric
Al ₂ O ₃	4.00	Gravimetric
Fe ₂ O ₃	3.00	AAS

Table 2. Mineral distributions of composite sample in screen fractions

Screen fraction mesh	Screen fraction micron	wt. %	Barite		Fluorite		Calcite	
			BaSO ₄ %	distribution, %	CaF ₂ %	distribution, %	CaCO ₃ %	distribution, %
-8 +28	-2362 +589	28.76	17.78	18.77	68.20	37.37	2.55	20.62
-28 +65	-589 +208	22.36	23.59	19.36	61.20	26.07	2.25	14.13
-65 +200	-208 +74	19.63	41.72	30.09	38.10	14.26	3.30	18.36
-200 +400	-74 +37	10.07	50.03	18.52	32.00	6.14	3.50	9.89
-400	-37	19.18	18.83	13.26	44.20	16.16	6.85	37.00

Flotation concentration studies were carried out by using the Denver Sub-A laboratory flotation machine with 2 dm³ cell. The Deister shaking table was the gravity concentration equipment used for barite-fluorite concentration studies of Beylikahir complex ore. Magnetic separation tests were performed by using the Carpcoc model M127 high intensity induced roll magnetic separator.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

1. Flotation studies

Flotation studies were performed on composite ore ground to -65 mesh (-208 µm) size. Flotation of barite and fluorite minerals was studied separately.

1. Flotation of fluorite. In this group of studies, barite was subjected to depressing, and fluorite was floated. The first experiment was performed at pH 9 by using 400 g/t of AlCl₃, 400 g/t of Na₂SiO₃ as depressants, 600 g/t of A723 type collector (Cyanamid company), and 65 g/t of MIBC as frother. Conditioning times were 10 min. for depressants, and 5 min. for collectors. Fluorite concentrate obtained at the end of 5 min. flotation time was cleaned by adding 180 g/t of AlCl₃ and 180 g/t of Na₂SiO₃. No collector was used at this stage. The results are given in Table 3 and Fig. 1.

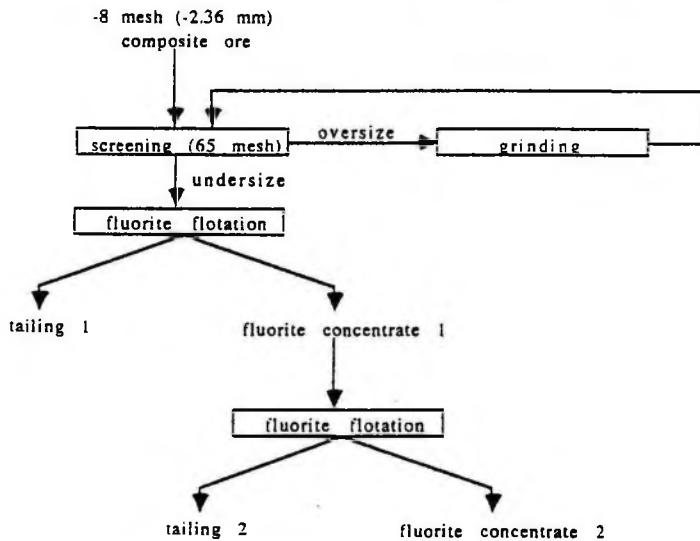


Fig. 1. Flotation of fluorite from composite ore

The same experiment was repeated by using hot flotation pulp (50 °C) which is common for fluorite flotation (Genctan 1967; Pryor 1979; Ciftci 1986; Schubert 1990). Cleaning stage was not applied. The results are given in Table 4 and Fig. 2.

The results of both the tests showed that the grades of fluorite and barite in their respective concentrates did not increase sufficiently, and reagents used for the selective flotation of fluorite were unsuccessful in providing the selectivity between fluorite and barite minerals.

Table 3. Results of fluorite flotation from composite ore

Product	wt. %	Grade		Recovery	
		BaSO ₄ %	CaF ₂ %	BaSO ₄ %	CaF ₂ %
Tailing 1	41.84	24.94	40.78	41.08	32.50
Tailing 2	22.25	11.22	69.64	9.83	29.56
Fluorite conc. 2	35.91	34.73	55.44	49.09	37.94
Feed	100.00	25.40	52.47	100.00	100.00

Table 4. Results of fluorite flotation from composite ore (hot pulp)

Product	wt. %	Grade		Recovery	
		BaSO ₄ %	CaF ₂ %	BaSO ₄ %	CaF ₂ %
Tailing	40.12	17.64	47.63	27.86	36.42
Fluorite conc.	59.88	30.60	55.71	72.14	63.58
Feed	100.00	25.40	52.47	100.00	100.00

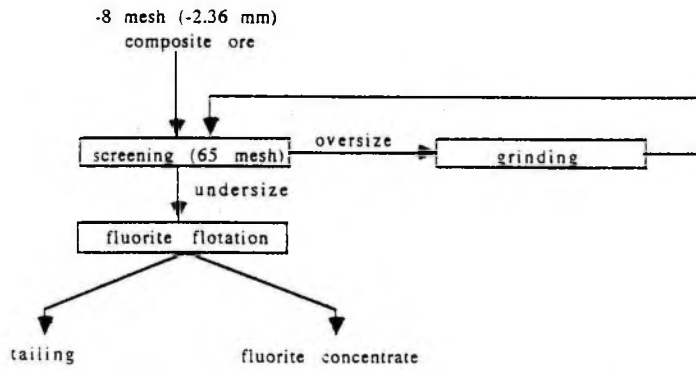


Fig. 2. Flotation of fluorite from composite ore (hot pulp)

2. Flotation of barite. In order to obtain the selectivity between barite and fluorite minerals, barite flotation tests were carried out. In the first experiment, 400 g/t of Na_2SiF_6 as fluorite depressant, and 200 g/t of A845 as collector (Cyanamid company) for barite were used at pH 9.3. Frother was 65 g/t of MIBC. Conditioning times for depressant and collector were 10 and 5 minutes, respectively. Flotation time was 5 minutes. The results are given in Table 5 and Fig. 3.

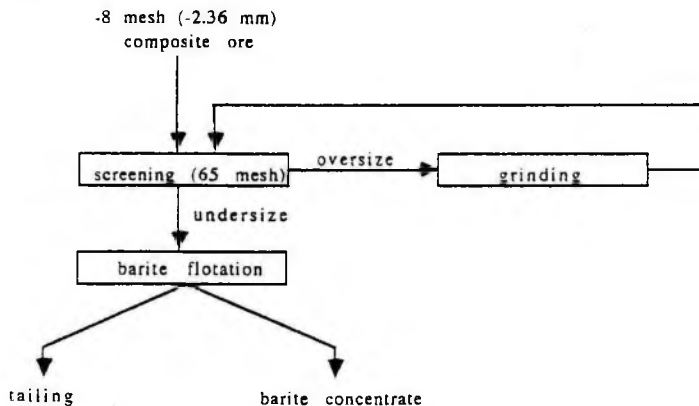


Fig. 3. Flotation of barite from composite ore

To increase the grade and recovery of the flotation concentrates, the above experiment was repeated by increasing the amount of Na_2SiF_6 to 600 g/t, and the amount of A845 to 400 g/t. The grade of fluorite was increased to 70.54% CaF_2 with a small decrease of recovery to 68.22%.

The results of both the experiments showed that more selective fluorite concentrates with higher recoveries were obtained by reverse flotation than direct flotation. Drilling mud grade barite was not obtained during fluorite and barite flotation studies. However, the fluorite concentrates obtained by barite flotation was suitable for metallurgical uses (Fig. 3 and Table 5).

Table 5. Results of barite flotation from composite ore

Product	wt. %	Grade		Recovery	
		BaSO ₄ %	CaF ₂ %	BaSO ₄ %	CaF ₂ %
Tailing	58.39	8.00	65.46	18.37	72.84
Barite conc.	41.61	49.83	34.25	81.63	27.16
Feed	100.00	25.40	52.47	100.00	100.00

2. Concentration studies performed by gravity, magnetic separation, and flotation

During this study, -8 mesh (-2.36 mm) composite ore was sieved through 65 mesh (208 μ m) screen to treat the fractions separately. Screen oversize (-8 +65 mesh fraction) was ground to -35 mesh under close control, and fed to hydrocyclone to remove -400 mesh fraction. Cyclone underflow which was -35 +400 mesh fraction was concentrated by shaking table. Fluorite concentrate obtained from shaking table was upgraded by high intensity magnetic separation and flotation.

Screen undersize (-65 mesh fraction) was again fed to hydrocyclone to remove -400 mesh fraction. Cyclone underflow (-65 +400 mesh fraction) was again concentrated by shaking table. To increase the grade of fluorite concentrate obtained from shaking table, high intensity magnetic separation followed by flotation was applied (Fig. 4 and Table 6).

Table 6. Results of concentration of composite ore by gravity concentration, magnetic separation, and flotation

Product	wt. %	Grade		Recovery	
		BaSO ₄ %	CaF ₂ %	BaSO ₄ %	CaF ₂ %
Slime 1	19.43				
Slime 2	16.68				
Barite pre-conc. 1	15.28	88.68		42.95	
Barite pre-conc. 2	2.82	80.76		8.97	
Final barite conc.(comb.)	18.10	87.44		51.92	
Fluorite pre-conc. 1	14.26		61.34		16.67
Magnetic tailing 1	6.82		41.63		5.41
Fluorite conc. 1	7.44		79.41		11.26
Fluorite pre-conc. 2	31.53		71.13		42.75
Magnetic tailing 2	7.83		39.81		5.94
Fluorite conc. 2	23.70		81.48		36.81
Final fluorite conc.	5.32		83.93		8.51
Feed	100.00	25.40	52.47	100.00	100.00

The results of the flotation tests showed that easily depressed mineral fluorite during the previous experiments (Fig. 3 and Table 5) became flotable after the removal of magnetic impurities. So that fluorite flotation was applied to upgrade the fluorite concentrate. Fluorite flotation experiment shown in Figure 4 was the best among one set of flotation tests (Özbas 1993). In this flotation test, 500 g/t BaCl₂, 500 g/t citric

acid were used as barite depressants, and 150 g/t sodium oleate was used as fluorite collector at pH 9.5.

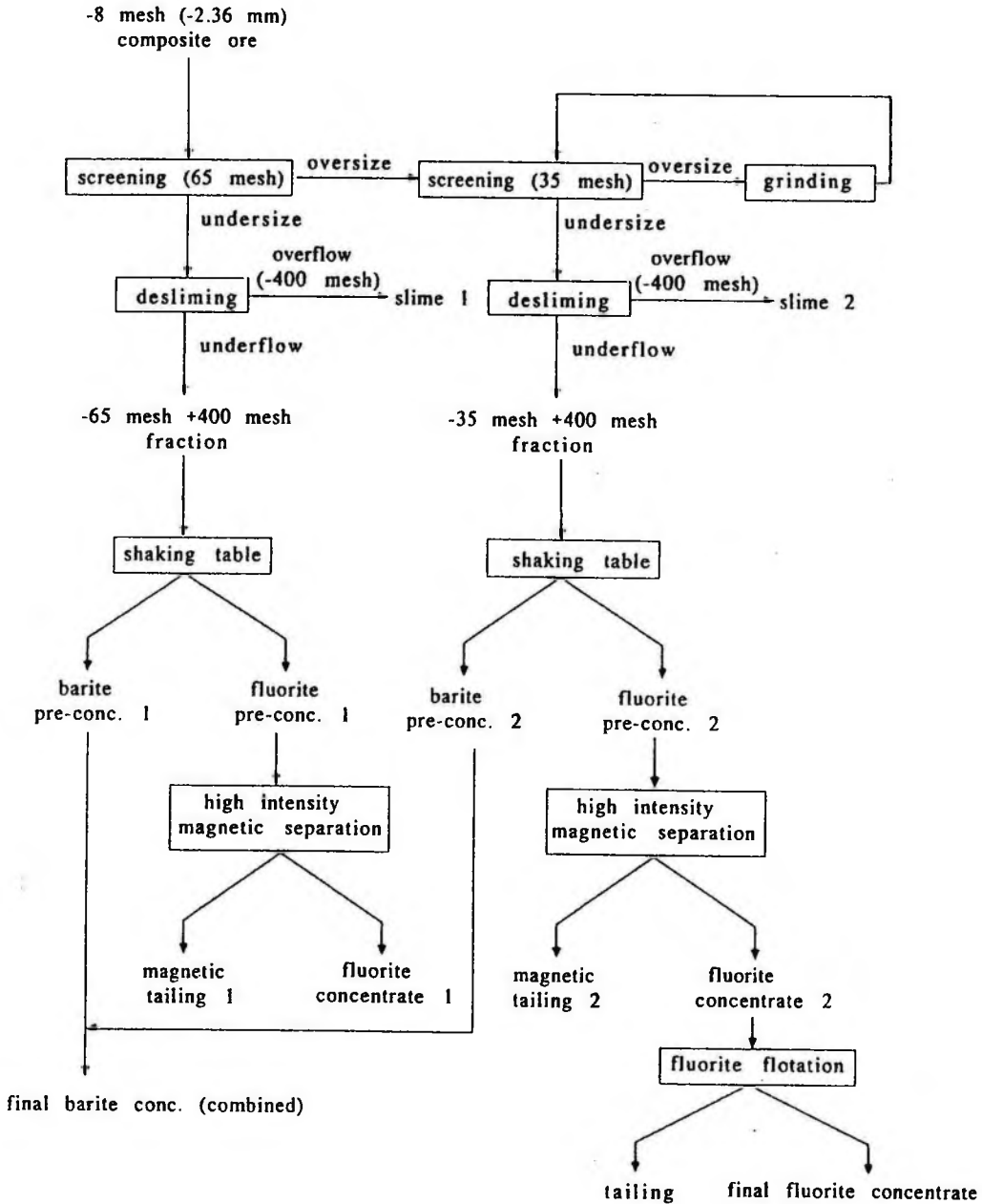


Fig. 4. Concentration of composite ore by gravity concentration., magnetic separation, and flotation

3. Concentration studies performed by gravity, flotation, and magnetic separation

The flowsheet shown in Fig. 4 was followed by two differences:

a) The screen oversize (-8 +65 mesh; -2.36 mm +208 μ m) which was ground to -35 mesh (-417 μ m) was treated by means of shaking table with closed sized fractions; that is, -35 +400 mesh fraction was separated as -35 +65 mesh and -65 +400 mesh to treat by means of shaking table. The purpose of feeding closed sized fractions to shaking table is the higher performance of gravity concentration equipments with closed sized materials. The results of gravity concentration were given in Table 7 and Fig. 5.

b) The previous study given in part 2. showed that separation of magnetic impurities prior to barite flotation increased the difficulty of fluorite depression and hence decreased selectivity. So that, the sequence of concentration methods was changed as gravity concentration, flotation, and magnetic separation.

Fluorite pre-concentrates 1, 2, and 3 were flotated using several combinations of reagents such as Na_2SiF_6 , Na_2CO_3 as fluorite depressants and A845, and S3903 as barite collectors in different dosages (Özbas 1993). However, the best results were obtained by barite flotation from combined fluorite pre-concentrates 1 and 2 at pH 7.6 using 1250 g/t Na_2SiF_6 , 750 g/t Na_2CO_3 , and 900 g/t of S3903. Conditioning times were 40 and 20 minutes for depressants and collector, respectively. The concentrate obtained after high intensity magnetic separation contained 92.71% CaF_2 with 19.11% recovery.

Table 7. Results of concentration of composite ore by gravity concentration, flotation, and magnetic separation

Product	wt. %	Grade		Recovery	
		BaSO_4 %	CaF_2 %	BaSO_4 %	CaF_2 %
Slime 1	21.73	10.82	36.20	9.26	14.99
Slime 2	10.06	13.36	40.55	5.29	7.77
Barite pre-conc. 1	8.85	91.60		31.91	
Barite pre-conc. 2	3.48	85.96		11.78	
Barite pre-conc. 3	2.08	72.29		5.92	
Final barite conc. 1+2+3	14.41	87.45		49.61	
Fluorite pre-conc. 1	15.85		51.53		15.57
Fluorite pre-conc. 2	12.49		67.70		16.12
Fluorite pre-conc. 3	25.46		73.58		35.70
Fluorite pre-conc. 1+2	28.34		58.65		31.69
Final fluorite conc. 1	10.81		92.71		19.11
Final fluorite conc. 2	18.88		91.35		32.87
Final fluorite conc.(comb.)	29.69		91.85		51.98
Feed	100.00	25.40	52.47	100.00	100.00

On the other hand, the grade of fluorite pre-concentrate 3 was upgraded to 91.35% CaF_2 with 32.87% recovery by using 1250 g/t Na_2SiF_6 , 2750 g/t Na_2CO_3 , and 600 g/t S3903 collector at pH 8.9 when the conditioning times were 30 minutes for depressants and 20 minutes for collector. When these fluorite concentrates were combined, the

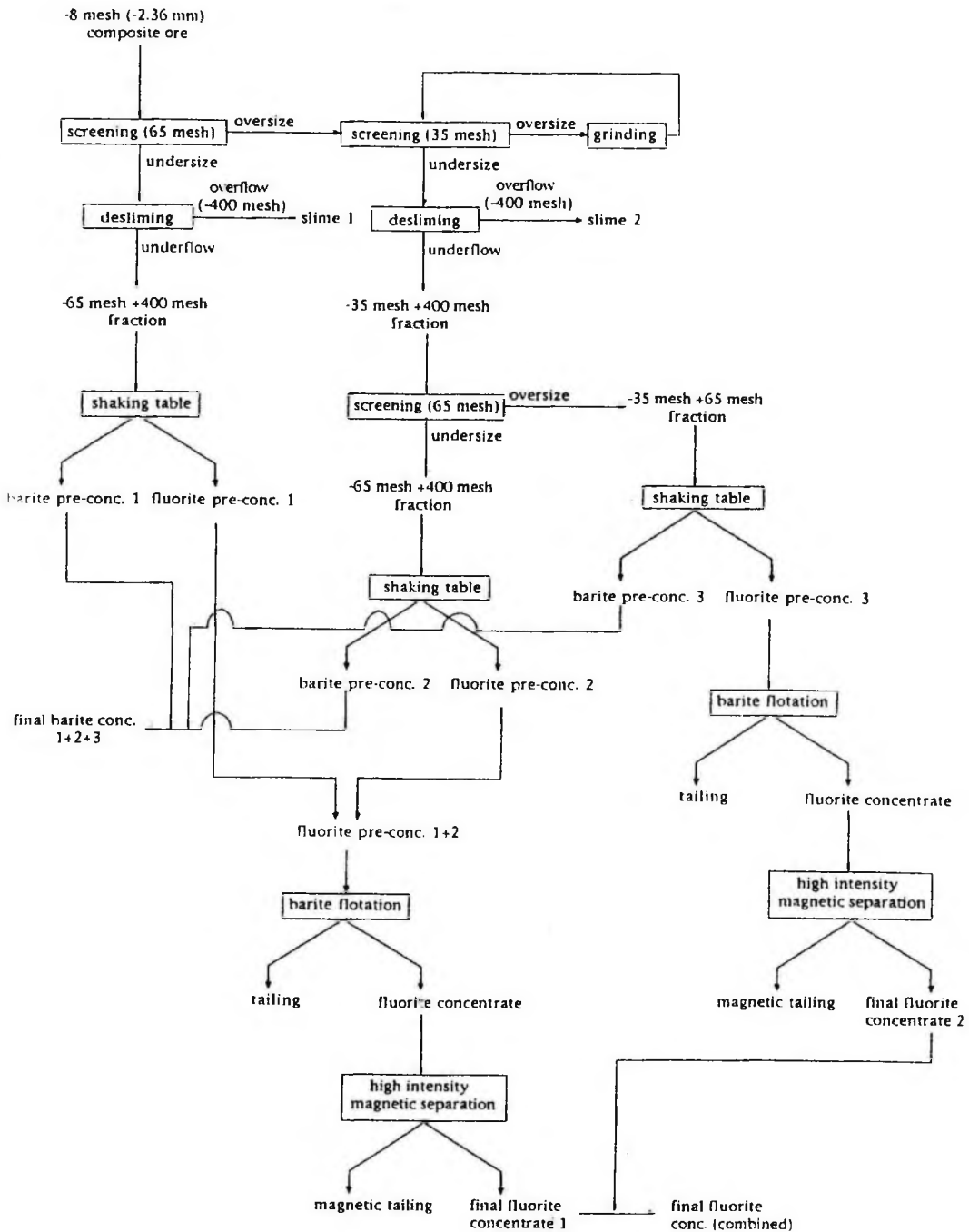


Fig. 5. Concentration of composite ore by gravity concentration, flotation, and magnetic separation

grade of the final concentrate reached to 91.85% CaF_2 with 51.98% recovery (Fig. 5 and Table 7).

barite pre-concentrates 1, 2, and 3 On the other hand, there was no attempt to upgrade barite pre-concentrates 1, 2, and 3 by flotation and magnetic separation in order to prevent recovery losses. Three pre-concentrates were combined and a final concentrate assaying 87.45% BaSO_4 with 49.61% recovery was obtained (Fig. 5 and Table 7).

Final concentrates are marketable as no. 2 ceramic grade fluorite and drilling mud grade barite.

4. DISCUSSION

According to the results of the flotation studies, in order to obtain more selective fluorite concentrates with higher recoveries, reverse flotation of fluorite is more successful than direct flotation. On the other hand, only metallurgical grade fluorite could be obtained by reverse flotation of fluorite. Drilling mud grade barite could not be obtained by flotation from the Eskisehir-Beylikahir complex ore.

During the gravity concentration parts of the studies, it was observed that due to their specific gravities, mica minerals (e.g. biotite) were concentrated generally with fluorite, while iron minerals (e.g. hematite, limonite) were concentrated with barite. The removal of these impurities was necessary to increase the grades of both barite and fluorite concentrates. Therefore, high intensity magnetic separation followed by flotation was applied after gravity concentration. But during the flotation tests some unexpected results were obtained. The depression of fluorite, which was easy before, became impossible after magnetic separation. As a result, it can be claimed that the magnetic impurities in the ore were playing an important role in the depression of fluorite mineral by giving some ions to the flotation pulp. Not only reverse flotation but also direct flotation of fluorite were not selective after high intensity magnetic separation.

Therefore, it was decided to apply high intensity magnetic separation after flotation, and concentration studies were performed by the combination of gravity concentration, flotation, and magnetic separation. By using this combination, no. 2 ceramic grade fluorite and barite suitable for drilling mud additive were obtained.

5. CONCLUSIONS

1. It is possible to obtain barite concentrate suitable for drilling mud additive from the Eskisehir-Beylikahir complex ore.
2. It is also possible to obtain metallurgical grade and/or no. 2 ceramic grade fluorite concentrate from the Eskisehir-Beylikahir complex ore.
3. More selective fluorite concentrates were obtained with reverse flotation of fluorite.

4. A fluorite concentrate assaying 70.54% CaF_2 with 68.22% recovery was obtained by reverse flotation of fluorite, whereas the grade of the barite concentrate was very low.

5. High intensity magnetic separation is necessary to remove magnetic impurities such as biotite obtained with fluorite, and hematite obtained with barite in gravity concentration.

6. To provide the depression of fluorite during its reverse flotation, high intensity magnetic separation must be applied after flotation, not before.

7. A fluorite concentrate assaying 91.85% CaF_2 with 51.98% recovery, and a barite concentrate assaying 87.45% BaSO_4 with 49.61% recovery were obtained by the combination of gravity concentration–flotation–magnetic separation.

REFERENCES

- CIFTCI M.S. (1986), *Eskisehir-Sivrihisar-Beylikahir Kompleks Toryumlu Nadir Toprak Oksitli Baritli Fluorit Cevherinin Zenginlestirilmesi ve Ülkemiz İçin Önemi*, Proceedings, 1st International Mineral Processing Symposium, Izmir, Türkiye, Vol. 1, p. 251–265.
- ERSEÇEN N. (1989), *Known Ore and Mineral Resources of Turkey*, M.T.A. Genel Müdürlüğü Arastirma, Planlama ve Koordinasyon Dairesi Maden Envanterleri ve Maden Istatistikleri Degerlendirme Birimi, No. 185, Ankara, Türkiye.
- GENÇTAN G. (1967), *Düşük Tenörlü Fluorit Cevherlerinin Zenginlestirilmesi*, Madencilik, cilt VI, sayi 2.
- KUTLUATA A., ÖZDEN M. (1985), *Eskisehir-Sivrihisar-Kizilcaoren Koyü Fluorit Baritli Kompleks Cevher Sahasina Ait Degerlendirme Ara Raporu*, M.T.A. Genel Müdürlüğü Fizibilite Etüdüleri Dairesi.
- O.D.T.Ü. (1993), *Beylikahir Nadir Toprak Elementlerinin Zenginlestirilmesi ve Metalurjik Yönden Kazanilmasi*, Nihai Rapor, Orta Dogu Teknik Universitesi Maden ve Metalurji Mühendisligi Bölümleri, Uygulamali Arastirmalar Proje Kod No. 91-03-05-01-06.
- ÖZBAŞ K.E. (1993), *Concentration of Barite and Fluorite Minerals of Eskisehir-Beylikahir District*, M.Sci. Thesis, Middle East Technical University, Mining Engineering Department, Ankara, Turkey.
- PRYOR E. J. (1979), *Mineral Processing*, 3rd Edition, London, Applied Sci. Publ. Ltd.
- SCHUBERT H., BALDAUF H. (1990), *Fluorite Flotation from Ores Containing Higher Calcite Contents with Oleoysarcosine as Collector*, Proceedings, III. International Mineral Processing Congress, Istanbul, Türkiye, September, p. 378–387.
- YÜCE A.E., DOĞAN M.Z., ÖNAL G., İPEKOĞLU B. (1992), *The Beneficiation of Fluorite and Baryte from Beylikahir-Eskisehir Complex Ore*, *Aufbereitungs-Technik* 33, No. 5, p. 274–281.

Özbaş K.E., Hiçyılmaz C., (1994), Wz bogacanie rudy barytowo-fluorytowej z rejonu Eskisehir-Beylikahir (Turcja), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 65–74, (English text)

Badano możliwość wz bogacania rudy barytowo-fluorytowej metodą flotacji, wz bogacania grawitacyjnego i separacji magnetycznej w polu magnetycznym o wysokim natężeniu. Celem badań było rozdzielenie barytu od fluorytu. Najlepsze wyniki osiągnięto za pomocą kombinacji wymienionych metod i otrzymano koncentraty: barytowy zawierający 87,45% barytu z uzyskiem 49,6% oraz fluorytowy zawierający 91,85% fluorytu przy jego uzysku wynoszącym 51,98%.

Ewa MAŁYSA*, Stanisława SANAK-RYDLEWSKA*, Stanisław SIEKIERKA**

MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI MUŁU SUROWEGO ZGROMADZONEGO W OSADNIKU ZIEMNYM NA TERENIE KWK „1 MAJA”

W osadniku ziemnym KWK „1 Maja” zalegają znaczne ilości niskokalorycznego mułu, który jest sprzedawany po niskiej cenie. Zakład Przeróbczy kopalni posiada rezerwy mocy przerobowej w węźle flotacji węgla, które można wykorzystać do wzbogacania mułu z osadnika. W pracy przedstawiono wyniki badań flotowalności mułu pochodzącego z produkcji bieżącej oraz mułu zalegającego w osadniku a także ich mieszanek. Stosowano różne odczynniki flotacyjne: alkohole ciężkie, montanol, olej napędowy z alkoholem ciężkim. Muły z produkcji bieżącej dobrze flotują i z udziałem wszystkich zastosowanych odczynników uzyskano koncentraty o zawartościach popiołu poniżej 9%. Muł z osadnika wzbogaca się nieco gorzej. Nie otrzymano koncentratów o żądanej zawartości popiołu. W mieszanek węglowych o udziałach mułu z osadnika od 10 do 50% otrzymano koncentraty o zawartościach popiołu poniżej 9%. Najbardziej korzystne byłoby sporządzanie mieszanek, które będą zawierać od 20 do 40% mułu z osadnika. Uzyskuje się wtedy koncentraty o wychodach od 70 do 80% , które ze względu na właściwości koksotwórcze można zaklasyfikować do węgla typu 35.1.

1. WPROWADZENIE

Węgiel kamienny z kopalni „1 Maja” należy do węgla koksujących typu 35.1. Muły surowe z produkcji bieżącej są wzbogacane metodą flotacji w Zakładzie Przeróbczym (Laskowski 1976; Sablik 1989; Sablik, Brzezina 1992; Drogoń 1993). W tym Zakładzie wzbogacanie flotacyjne pozwala na zwiększenie ilości wysokojakościowego koncentratu węglowego a także na utrzymanie zamkniętego obiegu wodno-mułowego. W osadniku Zakładu Przeróbczego KWK „1 Maja” zalegają znaczne ilości niskokalorycznego mułu, które szacuje się na 370 tys. ton. Muł ten jest obecnie sprzedawany w małych ilościach po niskiej cenie. Zakład Przeróbki kopalni posiada rezerwy wydajnościowe w węźle flotacji węgla. Istnieje więc możliwość jego przerobu na koncentrat flotacyjny. Z uwagi na to, że muł ten ma inne właściwości flotacyjne (Girczys 1993; Małysa 1981; Małysa, Stachurski 1982, 1988) w porównaniu z właściwościami mułu z produkcji bieżącej, konieczne było wykonanie badań zmierzających do określenia zdolności flotacyjnych, warunków flotacji tych mułów, jak również możliwości ich wspólnego wzbogacania w celu uzyskania koncentratów węgla koksowego.

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Zakład Przeróbki Kopalni, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

** Rybnicka Spółka Węglowa S.A.

2. PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań były muły węglowe pochodzące z produkcji bieżącej i muły zalegające w osadniku kopalni „1 Maja” oraz ich mieszanki. Muły węglowe zostały pobrane zgodnie z Polską Normą PN-90/G-04502 i przygotowane do badań flotacyjnych.

Próbki mułów z produkcji bieżącej i z osadnika różniły się składem ziarnowym a także zawartościami popiołu i siarki. Ich skład ziarnowy oraz zawartości popiołu i siarki w poszczególnych klasach przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Analiza sitowa i chemiczna badanych mułów węglowych
Sieve and chemical analysis of the coal slimes studied

Klasa ziarnowa mm	Muł z produkcji bieżącej			Muł z osadnika		
	γ , %	A ^a , %	S ^a ₁₂ , %	γ , %	A ^a , %	S ^a ₁₂ , %
+0,500	1	6,14	0,62	0,2	–	–
0,500–0,400	4,1	5,26	0,64	0,3	17,72	–
0,400–0,315	6,4	6,20	0,59	0,6	9,64	0,80
0,315–0,200	12,3	8,80	0,53	1,2	8,15	0,80
0,200–0,100	12,9	11,40	0,80	2,5	10,74	0,67
0,100–0,063	12,5	11,92	0,82	3,2	11,36	0,66
0,063–0,400	4,9	17,10	0,83	1,3	24,46	0,93
–0,400	46,0	23,86	0,77	90,7	46,74	0,56
Nadawa	100	16,52	0,74	100,0	43,55	0,58

Doświadczenia flotacyjne wykonywano w mechanicznej maszynie laboratoryjnej o pojemności komory 1,5 dm³ przy zagęszczeniu zawiesiny 80 g/dm³. Prowadzono flotacje frakcjonowane, do których wykonania używano oleju napędowego (ON) jako zbieracza oraz alkoholi ciężkich (AC) jako spieniacza. Ponadto zastosowano nowy odczynnik o właściwościach zbierająco-spienających o nazwie Montanol firmy Hoechst (Prospekt firmy Hoest 1992). Jest to ciecz o barwie jasnożółtej, bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie. Zawiera ona w swoim składzie chemicznym alkohole wyższe oraz estry. Produkt jest wolny od olejów zwierzęcych oraz od fenoli. W 20 °C wykazuje gęstość równą 0,85 g/cm³. Odczynnik ten nie wykazuje toksycznego działania i został pozytywnie oceniony przez Niemiecki Instytut Higieny i Środowiska Pracy.

Flotacji poddano każdy muł oddzielnie, a następnie ich mieszanki, o procentowej zawartości mułu z osadnika od 10 do 50% wagowych. Przy ocenie otrzymywanych koncentratów brano pod uwagę zawartości popiołu poniżej 9%, a dla niektórych koncentratów otrzymanych z flotacji mieszanek oznaczono liczbę Rogi (RI), zawartość części lotnych i zawartość siarki.

Wyniki zilustrowano graficznie na rysunkach 1–9, gdzie przedstawiono zależności wychodu (γ), zawartości popiołu w koncentraty (9), zawartości popiołu w odpadach (β) od czasu flotacji (t) a także od ilości dozowanego odczynnika. Podobne zależności podano dla flotowanych mieszanek.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

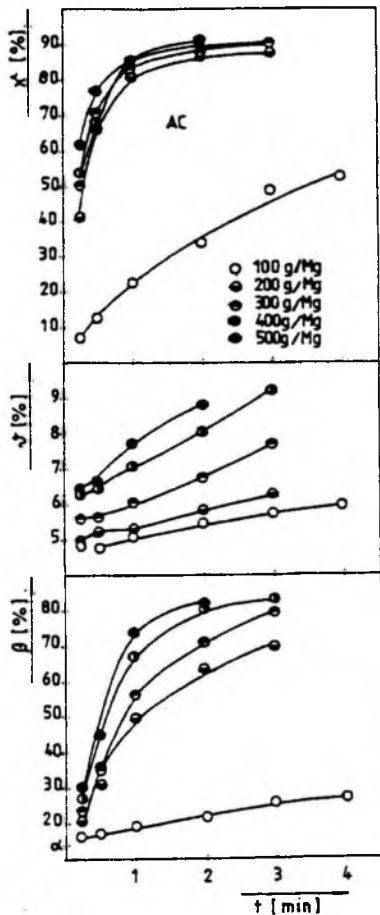
Wyniki zamieszczone w tabeli 1. pokazują, że muły pochodzące z produkcji bieżącej oraz z osadnika znacznie różnią się pod względem zawartości popiołu, siarki oraz składu ziarnowego. Muł z produkcji bieżącej zawierał średnio 16,5% popiołu i 0,74% siarki, muł z osadnika natomiast 44% popiołu i 0,58% siarki całkowitej. W mule z osadnika ziarn najdrobniejszych poniżej 40 μm było 91% o zawartości popiołu 47%, a w mule z produkcji bieżącej ziarn tej klasy było 46% o zawartości popiołu 24%. Z uwagi na przewagę bardzo drobnych ziarn w mule, wysoką zawartość popiołu ($\alpha = 44\%$) a także długi czas składowania mułu w osadniku, jego podatność na wzbogacanie flotacyjne będzie mniejsza (Małysa, Stachurski 1982,1988; Małysa 1981; Girczys 1993).

1. Flotacja mułu z produkcji bieżącej KWK „1 Maja”

Wykonano flotację mułu z produkcji bieżącej dla różnych ilości odczynników flotacyjnych, takich jak: alkohole ciężkie (AC – rys. 1.), montanol (rys. 2.), oraz mieszaniny oleju napędowego z alkoholami ciężkimi (ON + AC – rys. 3.). Przewidzianą całą porcją odczynnika dozowano przed flotacją. Podane wyniki (rys. 1.–3.) potwierdzają dobrą flotowalność mułu z produkcji bieżącej. Z wszystkich dawek zastosowanych odczynników (od 100 do 700 g/Mg) uzyskano koncentraty o zawartościach popiołu poniżej 9%. Wraz ze wzrostem czasu trwania procesu i ilości odczynnika rosną: wychody koncentratów, zawartości popiołu w odpadach i w koncentracie. Na rysunku 4. zilustrowano wpływ rodzaju odczynnika w zależności od jego ilości na wyniki flotacji po dwóch minutach trwania procesu. Alkohole ciężkie dozowane w ilościach do 400 g/Mg dają najlepsze wyniki flotacji. Uzyskano dla nich najwyższe wychody koncentratów i najwyższe zawartości popiołu w odpadach. Już przy dawce 200 g/Mg otrzymano koncentrat o wychodzie 88% i zawartości popiołu 6,3%, oraz odpady o zawartości popiołu rzędu 70%. Dla dawek powyżej 400 g/Mg alkoholi ciężkich, montanolu i montanolu z alkoholem wyniki flotacji są natomiast porównywalne. Otrzymane wychody koncentratów były rzędu 90%, a zawartości popiołu w odpadach około 80%. Zawartości popiołu w koncentraty dla wspomnianych odczynników wahają się od 7 do 8%. Zdecydowanie gorsze wyniki uzyskano z zastosowaniem oleju napędowego z alkoholem ciężkim (mniejsze wychody i mniejsze zawartości popiołu w odpadach). W celu otrzymania porównywalnych wyników flotacji za pomocą (ON + AC) z pozostałymi odczynnikami, dawkę tę trzeba zwiększyć do ~700 g/Mg (rys. 4.).

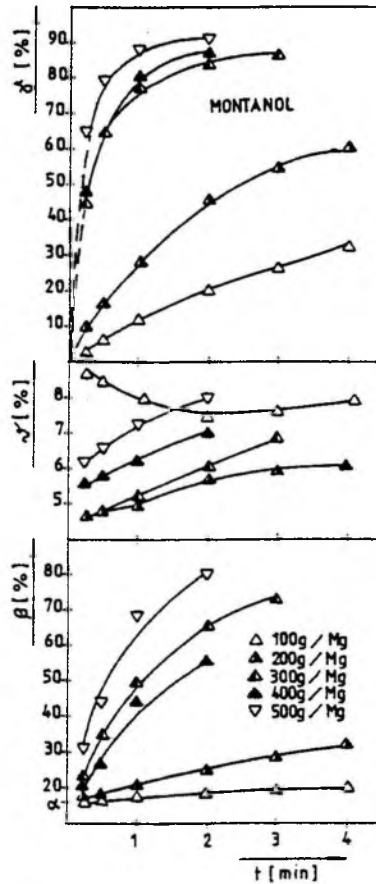
2. Flotacja mułu z osadnika

Muł pobrany z osadnika zawierał około 44% popiołu i 91% ziarn poniżej 40 μm (tab. 1.). Materiał ten wzbogaca się gorzej w stosunku do mułu otrzymanego z produkcji bieżącej. Wskazują na to wyniki badań, które wykonano z zastosowaniem wspomnianych odczynników. Nie otrzymano koncentratu o zawartości popiołu poniżej 9% dla stosowanych reagentów. Przykładowo na rysunku 5. przedstawiono wyniki flotacji dla zadanych różnych dawek alkoholu ciężkiego. Okazało się, że ze wzrostem dawki AC



Rys. 1. Wyniki flotacji mułu z produkcji bieżącej przy użyciu różnych dawek alkoholu ciężkich (AC)

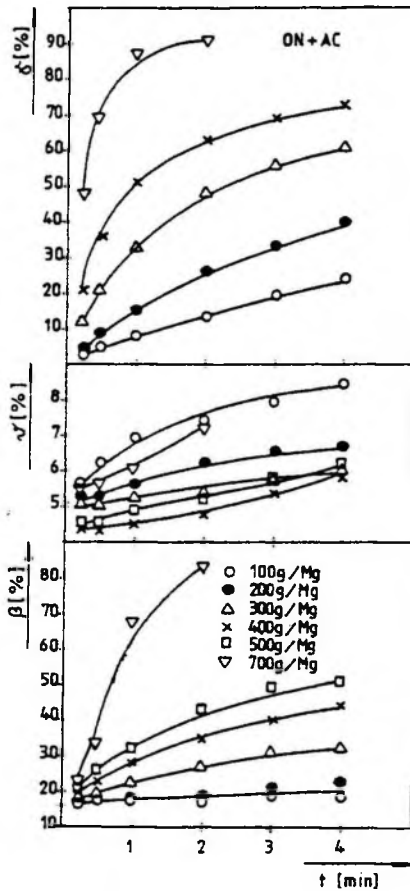
Fig. 1. Results of flotation of slimes from the current production in a presence of various doses of the reagent AC



Rys. 2. Wyniki flotacji mułu z produkcji bieżącej przy użyciu różnych dawek montanolu

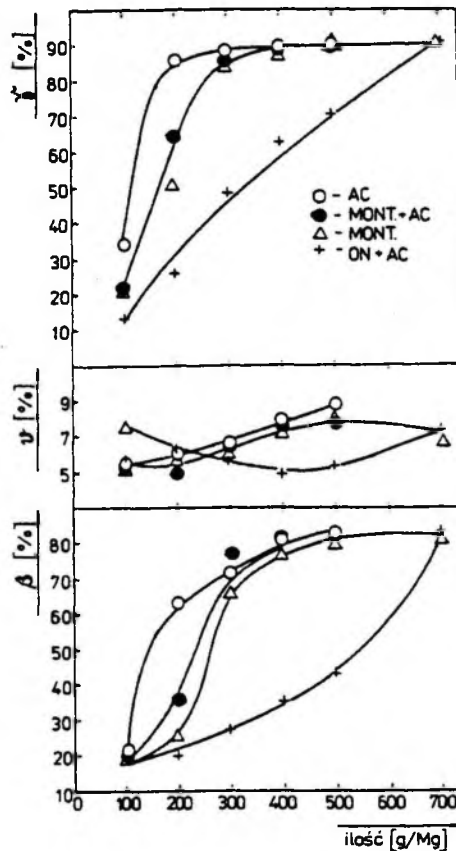
Fig. 2. Results of flotation of slimes from the current production in a presence of various doses of montanol

i czasu flotacji gwałtownie rosną zawartości popiołu w koncentracie (od wartości około 13 do 24%). Otrzymuje się natomiast odpady o zawartościach popiołu powyżej 70%. Na rysunku 6. przedstawiono wyniki flotacji tego mułu w obecności montanolu (dla ilości 600 g/Mg) i oleju napędowego z alkoholem ciężkim (dla ilości 700 g/Mg + + 300 g/Mg). Jak widać, przy zwiększonej dawce oleju napędowego z alkoholem ciężkim uzyskano porównywalne wyniki flotacji jak dla montanolu.



Rys. 3. Wyniki flotacji mułu z produkcji bieżącej przy użyciu różnych dawek oleju napędowego i alkoholi ciężkich

Fig. 3. Results of flotation of slimes from the current production in a presence of various doses of diesel oil and reagent AC

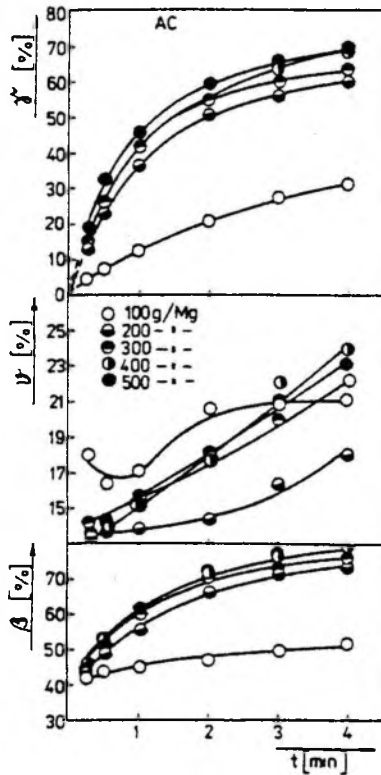


Rys. 4. Wpływ rodzaju odczynników flotacyjnych na wyniki flotacji mułu z produkcji bieżącej

Fig. 4. Influence of type of the flotation reagent on results of flotation of slimes from the current production

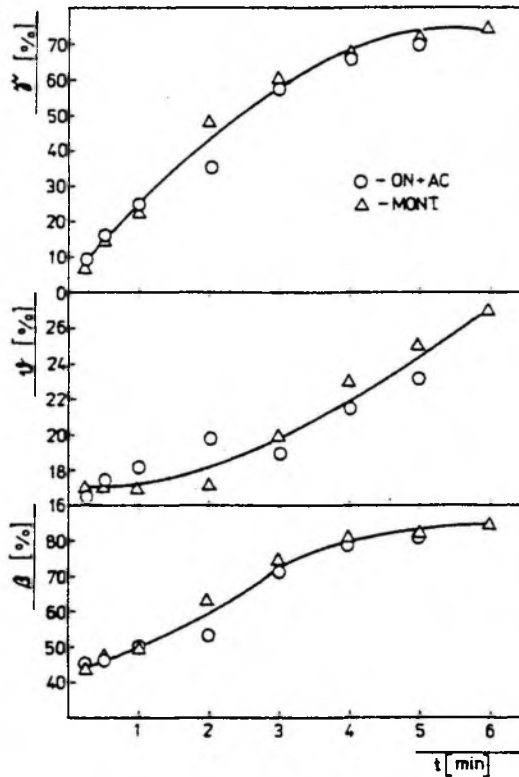
3. Flotacja mieszanek węglowych

Z wyników badań flotacyjnych mułu z produkcji bieżącej wynika, że jest to materiał dobrze wzbogacalny. Istnieje możliwość otrzymania koncentratów o zawartościach popiołu od 6 do 8%, przy wysokich wychodach tych produktów. Muł węglowy z osadnika okazał się trudniejszy do wzbogacania, dlatego sporządzono mieszanki z obu materiałów, w których zmieniano udział procentowy mułu z osadnika (od 10 do 50%). Średnie procentowe zawartości popiołu w tych mieszankach podano w tab. 2.



Rys. 5. Wyniki flotacji mułu z osadnika przy użyciu różnych dawek alkoholu ciężkich

Fig. 5. Results of flotation of slimes from the decanter in a presence of various doses of the reagent AC



Rys. 6. Wyniki flotacji mułu z osadnika przy użyciu oleju napędowego (700 g/Mg) z alkoholem ciężkim (300 g/Mg) oraz montanolu (600 g/Mg)

Fig. 6. Results of flotation of slimes from the decanter in a presence of diesel oil (700 g/Mg) with the reagent AC (300 g/Mg) and montanol (600 g/Mg)

Tabela 2. Zawartość popiołu w mieszankach
Ash contents in the mixtures

Skład mieszanki % udział mułu z osadnika	α %
0	$16,00 \pm 0,29$
10	$18,14 \pm 0,09$
20	$21,08 \pm 0,15$
30	$24,41 \pm 0,45$
40	$25,24 \pm 0,24$
50	$29,09 \pm 0,84$
100	$41,88 \pm 0,75$

Każda z mieszanek była flotowana za pomocą montanolu lub oleju napędowego z alkoholem. Dawkę montanolu (równą 400 g/Mg) dozowano w trzech porcjach, pierwszą porcją (50%) przed flotacją, a następnie po pierwszej i drugiej minucie trwania procesu. Analogicznie dodawano olej napędowy (700 g/Mg) z alkoholem ciężkim (300 g/Mg). Na rysunku 7. podano wyniki flotacji dla różnych mieszanek w zależności od czasu flotacji, dla przykładu przy zastosowaniu montanolu. Najgorsze jakościowo koncentraty uzyskano dla mieszanki o zawartości 50% mułu z osadnika. Można wprawdzie otrzymać produkty o zawartościach popiołu poniżej 9%, ale wówczas wychody tych produktów są od 40 do 50%. Otrzymane odpady zawierały wtedy około 45 do 50 % popiołu. Najlepsze jakościowo koncentraty uzyskano dla mieszanek przy udziale 10 i 20% mułu z osadnika. Po dwóch minutach flotacji otrzymano koncentraty o zawartościach popiołu około 7,3 i wychodach ponad 80%. Na rysunkach 8. i 9. przedstawiono wyniki flotacji mieszanek w zależności od udziału procentowego w nich mułu z osadnika dla stosowanych odczynników: montanolu lub oleju napędowego z alkoholem ciężkim. Jak widać z przebiegu krzywych na rysunkach, muł z produkcji bieżącej wzbogaca się najlepiej.

Rys. 7. Wyniki flotacji mieszanek o różnej zawartości mułu z osadnika przy użyciu montanolu w ilości 400 g/Mg

Fig. 7. Results of flotation of the mixtures with various contents of the slimes from the decanter in a presence of montanol of concentration 400 g/Mg

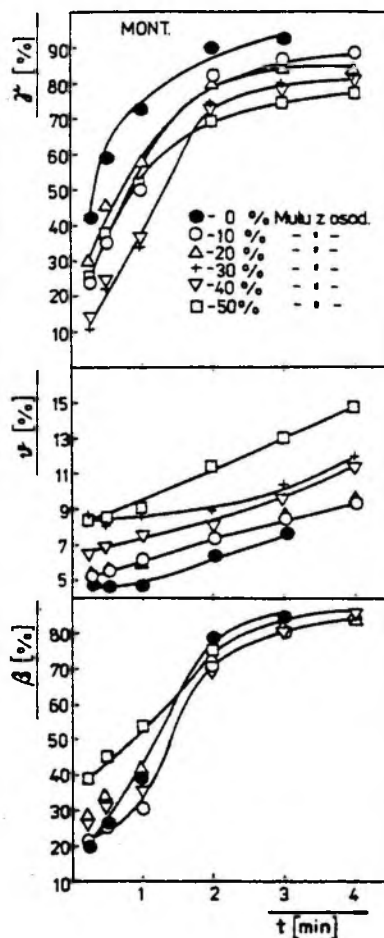
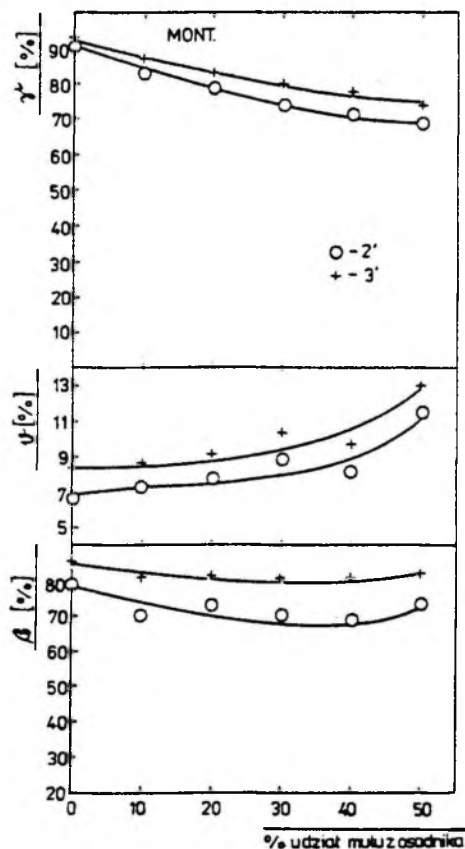


Tabela 3. Charakterystyka niektórych koncentratów uzyskanych z mieszanek
Characteristics of some concentrates obtained from the mixtures

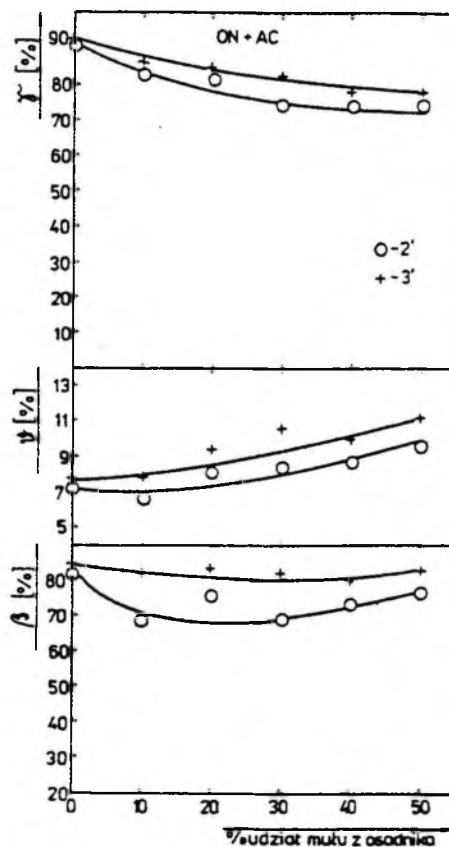
Mieszanka 5 udziału mułu z osadnika	γ %	A^a %	S^a	RI	S^b %	g^{daf} %
20	79	7,7	25,37	71	0,56	27,6
30	74	7,9	24,94	75	0,56	27,4
40	72	6,0	24,77	70	0,58	27,4

Wzrost udziału procentowego mułu z osadnika powoduje, że spada wychód koncentratu, wzrasta zawartość popiołu w koncentraty a w odpadach nieznacznie maleje.



Rys. 8. Zależność wyników flotacji mieszanek, w obecności montanolu, od zawartości mułu z osadnika

Fig. 8. Dependence of the flotation results of the mixtures, in a presence of montanol, on contents of slimes from the decanter



Rys. 9. Zależność wyników flotacji mieszanek w obecności oleju napędowego z alkoholem ciężkim od zawartości mułu z osadnika.

Fig. 9. Dependence of the flotation results of the mixtures, in a presence of diesel oil with the reagent AC, on contents of slimes from the decanter

Dla niektórych koncentratów uzyskanych ze wzbogacania mieszanek określono liczbę Rogi oraz zawartości części lotnych i palnych (tab. 3.). Jak widać, koncentraty o wychodach od 70 do 80% uzyskane z flotacji mieszanek o udziałach procentowych od 20 do 40% mułu zalegającego w osadniku, mają liczbę Rogi od 71 do 75, czyli należą do bardzo dobrze spiekalnych i można powyższe koncentraty zaklasyfikować do węgla typu 35.1.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie wyników badań stwierdzono że:

1. Muł z produkcji bieżącej KWK „1 Maja” efektywnie wzbogaca się metodą flotacji niezależnie od zastosowanego odczynnika. Dla wszystkich badanych odczynników uzyskano koncentraty o zawartości popiołu poniżej 9% przy wychodach powyżej 80%. Wyniki flotacji dla: alkoholu ciężkich, montanolu i montanolu z alkoholem ciężkim dla dozowanych w ilościach powyżej 400 g/Mg są porównywalne. Gorsze wyniki uzyskano dla oleju napędowego z alkoholem ciężkim. Dopiero przy dawce 700 g/Mg różnice te zanikają.

2. Z żadnym badanym odczynnikiem nie otrzymano koncentratu flotacyjnego o zawartości popiołu poniżej 9% dla mułu pochodzącego z osadnika. Materiał ten ulegał jednak wzbogaceniu gdyż uzyskiwano odpady o zawartościach popiołu około 80% dla montanolu lub oleju napędowego z alkoholem ciężkim.

3. Istnieje możliwość otrzymania koncentratów o zawartości popiołu poniżej 9% z mieszanek o udziałach w nich od 10 do 40% mułu z osadnika. Uzyskuje się koncentraty o wychodach rzędu od 70 do 82%. W przypadku flotacji mieszanki z udziałem 50% mułu z osadnika można wprowadzić otrzywać koncentraty o zawartościach popiołu około 9%, ale ich wychody są niskie i wynoszą od 40 do 50%.

4. Z mieszanek zawierających od 20 do 40% mułu z osadnika otrzymane koncentraty o wychodach od 70 do 80% mają liczbę Rogi od 71 do 75. Należą więc do dobrze spiekających i można je zakwalifikować do węgla typu 35.1.

LITERATURA

- DROGOŃ W. (1993), *Krajowe zakłady przerobcze węgla energetycznego, gazowego i koksowego*, Wiadomości Górnicze, nr 2, s. 27.
- GIRCZYS J. (1993), *Wpływ pH na flotację węgla energetycznych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Wrocław, s. 77.
- LASKOWSKI J. (1976), *Flotacja węgla*. Poradnik Górnika. T.5, Katowice, „Śląsk”, s. 407.
- MAŁYSA E. (1981), *Określenie zdolności flotacyjnych węgla kamiennych o niskim stopniu uwęglenia*. Górnictwo, R. 5, z. 4, s. 335.
- MAŁYSA E., STACHURSKI J. (1982), *Influence of controlled and non-controlled parameters on surface properties and floatability of coals*. Intern. Symp. Recent Advances in Particulate Science and Technology, Madras, India.
- MAŁYSA E., STACHURSKI J. (1988), *Efekt of surface oxidation on floatability and electrokinetic properties of low-ranks coal*. Materials Science Forum 25–26, s. 517.
- Polska Norma PN-90/G-04502, *Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania prób do badań laboratoryjnych*.
- Prospekt firmy Hoest (1992).
- SABLIK J. (1988), *Pięćdziesiąt lat flotacji węgla w Polsce*. Przegląd Górniczy, t. 45, nr 1, s. 10.
- SABLIK J., BRZEZINA R. (1992), *Aktywność flotacyjna mulów węglowych w warunkach standardowych i technologicznie optymalnych*. Przegląd Górniczy, t. 48, nr 4, s. 22.

Malysa E., Sanak-Rydlewska S., Siekierka S., (1994), Beneficiation of the coal slimes deposited in ground decanter of the "1 Maja" Coal Mine, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 75–84, (Polish text)

Significant amounts of low-calorific coal slimes are deposited in ground decanter of KWK "1 Maja" Coal Mine. Capacity of the coal flotation unit of the Mine Preparation Plant is not fully exploited and this capacity reserve can be used for enrichment of the slimes from the decanter. The paper presents results of investigations on flotability of slimes from current production, slimes deposited in the decanter, and their mixtures. Various flotation reagents were applied: mixture of alcohols (reagent AC), montanol, mixture of diesel oil with reagent AC. Flotability of slimes from the current production is good. Applying each of the reagents studied resulted in obtaining flotation concentrates with ash contents below 9%. Slimes originating from the decanter are more difficult for flotational enrichment and it was not possible to obtain the concentrates with the required ash contents (below 9%). In the case of the slimes mixtures containing from 10 to 50% of the slimes from decanter it was possible to obtain the flotation concentrates with ash content below 9%. It was found that the most advantageous would be to apply the mixtures containing 20 to 40% of slimes from the decanter. Applying such mixtures resulted in obtaining concentrates yields from 70 to 80% which can be classified, in respect to their coking properties, as coal of rank 35.1 (code number 433).

Tadeusz LEWOWSKI*, Andrzej GRODZICKI **

WZBOGACANIE SUBSTANCJI SŁABO MAGNETYCZNYCH ZA POMOCĄ MINISEPARATORA ZBUDOWANEGO NA MAGNESACH TRWAŁYCH

Opisano budowę wysokogradientowego separatora magnetycznego, zbudowanego na magnesach stałych. Pole to wytworzono bez zastosowania nabiegunników w przestrzeni otaczającej pary jednorodnych biegunów tych magnesów. Mała objętość strefy roboczej separatora ogranicza jego zastosowanie do materiałów drobnoziarnistych (poniżej 0,3 mm). Wykazano skuteczność urządzenia przy oczyszczaniu piasków morskich z granatów oraz mieszaniny kwarcowo-skaleniowej z biotytu. W obu przypadkach zawartość szkodliwych domieszek obniżono do wartości poniżej 1%.

1. WSTĘP

Separatory magnetyczne wykorzystują siły wciągające drobinę substancji w obszar silnie niejednorodnego pola magnetycznego. Siła dF , działająca na mały element objętości dV danej substancji, jest równa (Matwiejev 1983):

$$dF = \frac{1}{2} \frac{\mu - \mu_0}{\mu \mu_0} \text{grad } B^2 dV$$

gdzie:

μ – przenikalność magnetyczna substancji,

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni,

B – indukcja magnetyczna w teslach.

Jak wynika z tego wzoru, skuteczność separatora zależy od wartości gradientu indukcji magnetycznej a nie od wartości samej indukcji. Nawet gdy wartości indukcji wytwarzane przez potężne elektromagnesy są bardzo duże, w obszarze, gdzie pole magnetyczne jest jednorodne, wypadkowa sił działających na cząstkę magnetyczną jest równa zeru. Dlatego też podawanie (w niektórych książkach i katalogach) maksymalnej wartości indukcji wytwarzanej przez dany separator ma sens jedynie wówczas, gdy jednocześnie podaje się wartość gradientu indukcji. Duże separatory wytwarzają pole silnie niejednorodne w dużej objętości, co ma znaczenie dla wydajności separacji. Można jednak wytworzyć takie pole w mniejszym obszarze (po zbudowaniu miniseparatora)

* Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego, 50-204 Wrocław, pl. Maxa Borna 9, Poland.

** Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, 50-204 Wrocław, pl. Maxa Borna 9, Poland.

i uzyskać identyczną skuteczność separacji materiałów drobnociarnistych, co prawda przy zmniejszonej wydajności. Ten problem można z kolei rozwiązać przez równoległe połączenie kilku miniseparatorów.

Istotną korzyścią wynikającą ze stosowania miniseparatorów jest obniżenie wymagań co do wartości maksymalnej indukcji magnetycznej. Pole o dużym gradiencie może być wytworzone także przy użyciu typowych magnesów trwałych, co pozwala oszczędzić energii zużywanej do zasilania elektromagnesów. Separator na magnesach stałych są też znacznie lżejsze i mają mniejsze rozmiary. Mogą więc być stosowane w badaniach terenowych.

2. APARATURA

W Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego zbudowano miniseparator magnetyczny, w którym zastosowano ferrytowe magnesy trwałe o kształcie pierścieni o przekroju prostokątnym, namagnesowane w kierunku osi walca (Lewowski 1989). Magnesy te są produkowane seryjnie na potrzeby przemysłu elektronicznego, co znacznie obniża ich koszt. Wysokość pierścieni wynosi 10 mm, a średnica zewnętrzna 64 mm. Do budowy bębna separatora magnetycznego użyto 22 szt. magnesów, ma on więc 21 stref o dużym gradiencie indukcji. Wartość indukcji magnetycznej przy powierzchni bębna wynosiła 170 mT, a dzięki odpowiedniemu ustawieniu magnesów (jednakowymi biegunami ku sobie) gradient indukcji magnetycznej mierzony w kierunku prostopadłym do bębna wynosił 75 mT/mm. Gradient ten ma wartość prawie stałą do wysokości ok. 1 mm.

Aby sprawdzić skuteczność separacji opisanego urządzenia, wykonano badania na materiale drobnociarnistym, zawierającym zanieczyszczenia w postaci substancji słabo magnetycznych, takich jak biotyt albo granaty, których usunięcie wymaga zastosowania separatorów magnetycznych charakteryzujących się dużym gradientem indukcji magnetycznej. Do badań wytypowano osady piaszczysto-żwirowe pochodzące z Ławicy Słupskiej, znajdującej się na obszarze polskiej części szelfu Morza Bałtyckiego oraz granitoidy z Granicznej występujące w masywie granitowym Strzegom-Sobótka.

3. ANALIZA WYNIKÓW WZBOGACANIA

1. **Osady piaszczysto-żwirowe** były wydobywane za pomocą pogłębiarki z Ławicy Słupskiej, a następnie utylizowane w Zakładzie Przeróbki Kruszywa Naturalnego „Krusz-Geo” w Gdańsku. Żwir dla budownictwa jest odtransportowywany z terenu zakładu. Na miejscu pozostaje drobniejszy osad piaszczysto-mułowy z domieszką żwiru. Jest to materiał nie wykorzystywany, stanowiący odpad z produkcji kruszywa. Wykazuje on podwyższoną zawartość minerałów ciężkich, które są wstępnie podkoncentrowane w trakcie przeróbki. W dalszej kolejności utwory te zostały wzbogacone grawitacyjnie na stole koncentracyjnym.

Skład mineralny koncentratów przedstawiono w tabeli 1. Ponieważ w uzyskanym koncentracie występują nadal znaczne ilości minerałów o różnej podatności magnetycznej, oczyszczano go za pomocą opisanego wyżej miniseparatora. Skład mineralny produktu oczyszczonego podany jest również w tej samej tabeli.

Tabela 1. Skład mineralny koncentratu piasków morskich

Nazwa minerału	Nadawa, % obj.	Frakcja niemagnet., % obj.
Cyrkon	28,40	82,80
Rutyl	0,30	0,85
Amfibole	1,46	0,86
Pirokseny	0,70	0,43
Turmalin	0,68	0,84
Apatyt	0,22	0,20
Granaty	43,86	0,84
Staurolit	0,75	0,84
Dysten	0,10	0,43
Minerały rudne	22,04	0,84
Kwarc (frakcja lekka)	1,49	11,07

W porównaniu z nadawą w oczyszczonym koncentracie została w sposób istotny zmniejszona zawartość minerałów magnetycznych, a przede wszystkim granatu i materiałów rudnych reprezentowanych przez tlenki żelaza i tytanu, a także amfiboli i piroksenów.

2. **Granitoidy z Granicznej.** Badania dotyczyły próby uzyskania czystych koncentratów skaleniowo-kwarcowych z odpadów gromadzonych na hałdach powstających w czasie eksploatacji granitu. Skład mineralny skały zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Analiza mikrometryczna granitoidu z Granicznej (wg Majerowicza 1979)

Składniki	% objętości
Plagioklasy	39,62
Skaleń potasowy	25,56
Kwarc	26,20
Biotyt	8,30
Tlenki żelaza	0,09
Apatyt	0,11
Cyrkon	0,12

Pobrane z różnych miejsc hałdy trzy próbki skalne zostały selektywnie rozdrobnione w specjalnym dezintegratorze (Grodzicki, Matz 1975) w celu możliwie pełnego rozdzielenia agregatów polimineralnych na ziarna monomineralne bez ich niepotrzebnego niszczenia. Materiał został wstępnie wzbogacony grawitacyjnie, przesiany i przemyty w celu uzyskania odpowiednich wzorców. Różnią się one nieco między sobą pod względem zawartości procentowej głównych komponentów, co można stwierdzić na podstawie tabeli 3 (A – kwarc i skalenie, B – agregaty kwarcowo-biotytowe, C – biotyt). Jest to wynikiem zróżnicowania petrograficznego materiału skalnego i zastosowania

zmiennych parametrów wstępnego wzbogacania prób. Następnie nadawa poddana została separacji magnetycznej w miniseparatorze. Oczyszczony produkt przesiano na kolumnie sit i rozdzielono na 3 lub 4 klasy ziarnowe. Skład mineralny oczyszczonego produktu wyjściowego oraz odpadów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład mineralny granitów z Granicznej

Nr	Klasa ziarnowa	Nadawa			Odpad			Koncentrat		
	mm	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	1-0,5	94,34	1,51	4,15	73,52	2,59	23,89	95,23	3,33	1,44
	0,5-0,25							97,00	2,00	1,00
	0,25-0,12							98,00	0,80	1,20
	0,12-0,06							99,00	0,40	0,60
2	0,5-0,25	91,86	2,08	6,06	62,50	6,25	31,25	96,00	3,00	1,00
	0,25-0,12							97,00	1,50	1,50
	0,12-0,06							99,40	0,20	0,40
3	0,5-0,25	85,85	3,45	10,70	50,00	10,00	40,00	96,20	2,80	1,20
	0,25-0,12							98,20	0,80	1,00
	0,12-0,06							99,20	0,20	0,60

A – kwarc i skalenie, B – agregaty biotyту z kwarcem lub skaleniami, C – biotyт.

Z tabeli 3. wynika, że produkt oczyszczony reprezentuje prawie czysty koncentrat skaleniowo-kwarcowy (A). Składa się on z monomineralnych ziarn kwarcu i skaleni reprezentowanych przez plagioklasy i skalenie potasowe. Ich zawartość wzrasta w miarę zmniejszania się średnicy ziaren. Ta sama uwaga odnosi się do agregatów kwarcowo-biotytowych i skaleniowo-biotytowych (B). W produkcie oczyszczonym obserwuje się tylko nieznaczną zawartość (ok. 1%) słabo magnetycznego biotyту, którego ilość maleje w kierunku frakcji drobniejszych.

4. WNIOSKI

W podsumowaniu należy stwierdzić, że skuteczne usuwanie z mieszanin takich słabo magnetycznych minerałów jak biotyт (podatność magnetyczna $\chi_m = \mu - 1 = 36-60 \cdot 10^{-6}$) lub granat ($\chi_m = 60-160 \cdot 10^{-6}$) (Łuszczkiewicz 1990) świadczy o bardzo dobrych parametrach technicznych separatora oraz o możliwości zastosowania go w wielu procesach technologicznych, w których dotychczas pracują wysokogradentowe, lecz energochłonne separatory elektromagnetyczne. Należy też dodać, że zastosowany w niniejszych badaniach model separatora jest urządzeniem prototypowym, a w czasie eksploatacji zauważono dalsze możliwości jego usprawnienia. Może on także pracować „na mokro”. Istniejący w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Zakład „Wrofiz” jest w stanie wykonać modele przystosowane do pracy z różnymi minerałami i w różnych

warunkach, także polowych, o wydajności od kilkudziesięciu kilogramów do kilku ton na godzinę. Należy jeszcze raz podkreślić, że opisany separator może skutecznie wzbogacać jedynie materiały drobnoziarniste (poniżej 0,3 mm).

Na zakończenie chcemy podkreślić, że przedstawione rezultaty badań należy traktować jako wstępne. Zdajemy sobie sprawę, że nie są one w pełni jednoznaczne i satysfakcjonujące dla specjalistów zajmujących się inżynierią mineralną, gdyż wyniki nie są podane w postaci pełnego bilansu produktów i składników.

W pierwszym etapie badań naszym głównym celem było stwierdzenie czy rozdział z wytypowanych mieszanin przy zastosowaniu skonstruowanego miniseparatora w ogóle będzie przebiegał. Takie zjawisko niewątpliwie zachodzi i obejmuje szereg wyszczególnionych minerałów. Tym samym, w naszym przekonaniu, postawione zadanie zostało rozwiązane.

Drugim zaplanowanym etapem badań będzie określenie skali tego zjawiska, a więc ilościowa ocena skuteczności procesu wzbogacania i próba podania jego bilansu. W najbliższej przyszłości to zadanie chcemy wykonać, korzystając także z konsultacji i interdyscyplinarnej współpracy ze specjalistami zajmującymi się inżynierią mineralną. Wydaje się to celowe, gdyż separacja drobnoziarnistych materiałów wykonana na sucho sposobami magnetycznymi stwarza wiele bardzo trudnych problemów technicznych z czego dobrze zdajemy sobie sprawę.

LITERATURA .

- GRODZICKI A., MATZ T. (1975), Patent polski nr 89397.
- LEWOWSKI T. (1989), *Separator magnetyczny na magnesach stałych, zwłaszcza bębnowy*. Zgłoszenie patentowe nr P 277157.
- ŁUSZCZKIEWICZ A. (1990), *Właściwości minerałów pierwiastków ziem rzadkich decydujące o technologii ich wzbogacania*. Rozdział w: *Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce, technologie, zastosowanie* (Praca zbiorowa pod red. W. Charewicza), Warszawa, WNT, s. 94–108.
- MAJEROWICZ A. (1979), *Granitoidy Masywu Strzegom–Sobótka*, Rozdz. w: *Surowce mineralne Dolnego Śląska* (praca zbiorowa pod redakcją K. Dziedzica i innych), Wrocław, Ossolineum, s. 207–211.
- MATVIEJEV A.N. (1983), *Električestvo i magnetizm*, Moskwa, Wyzšaja Škola.

Lewowski T., Grodzicki A., (1994), Beneficiation of the weak-magnetic substances by means of a small, high-gradient magnetic separator on permanent ferrite magnets, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 85–89 (Polish text)

The construction of small, high-gradient magnetic separator operating on permanent magnets is reported. The high-gradient magnetic field is created close to the narrow gap between the poles of permanent magnets, without the use of pole shoes. This field is sufficient to separate the material sized from 0 to 0.3 mm. The apparatus was applied to the beneficiation of non-magnetic substances (granites and sea sands), highly contaminated by weak-magnetic ones, such as garnets or biotite. In all cases a decrease of the impurities level below 1% is attained.

Peter BALÁŽ*, Jaroslav BRIANČIN**

NEW SURFACE FORMATION AND AGGLOMERATION IN MECHANICALLY ACTIVATED SULPHIDES

The changes of surface area of chalcopyrite, bornite, arsenopyrite, pyrite, stibnite, tetrahedrite, galena and sphalerite due to the mechanical activation in a planetary mill were studied. The decrease in size of the primary particles was accompanied by a generation of new surface which proceeds up to a certain limiting fineness. The maximum surface of the investigated sulphides equal to $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ can be achieved under specific conditions. The aggregation ability of sulphide fine grains originates from intermolecular forces in sulphides.

INTRODUCTION

The primary effect of grinding is the disintegration of particles which changes several properties of a ground material. The mechanical activation by intensive grinding is accompanied by an increase in particle number and by generation of new surface. Formation of a new surface is often accompanied by agglomeration of small particles.

The new surface formation was investigated with surface analysis of eight sulphides being mechanically activated in a planetary mill.

EXPERIMENTAL

Chalcopyrite CuFeS_2 (Slovinky, Slovakia), bornite Cu_5FeS_4 (Vrli Brjag, Bulgaria), arsenopyrite FeAsS (Pezinok, Slovakia), pyrite FeS_2 (Berjovka, Russia), stibnite Sb_2S_3 (Rudňany, Slovakia), tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Rudňany, Slovakia), galena PbS (Banská Štiavnica, Slovakia), and sphalerite ZnS (Zabajkal, Russia), were investigated.

Mechanical activation was performed with a planetary mill Pulverisette 4 (Fritsch, Germany) under the following conditions: volume of grinding tungsten carbide chamber 350 cm^3 , 20 g sample, tungsten carbide balls: (25 balls 10 mm in diameter + 5 balls in 25 mm), grinding medium: air, relative acceleration (against gravitational acceleration) of the mill $b/g = 103$, grinding time: 5, 10, 15, 20, and 30 min.

The specific surface area S_A was determined from adsorption isotherms of benzene vapour by the BET method (Brunauer et al. 1938), while the granulometric specific

* Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, 043 53 Košice, Slovakia.

** Institute of Material Research of the Slovak Academy of Sciences, 043 57 Košice, Slovakia.

surface area S_G was calculated statistically from particle distribution data measured with sedimentation balance (Sartorius, Germany).

Scanning electron micrographs of the sulphides were taken by a scanning electron microscope BS-300 (Tesla, Czech Republic).

RESULTS AND DISCUSSION

The dependence of specific adsorption surface of the investigated sulphides on the time of grinding in a planetary mill is presented in Fig. 1. From these relationships it comes that the rate of formation of new surface is limited by the time of mechanical activation. Two classes of experimental curves can be distinguished:

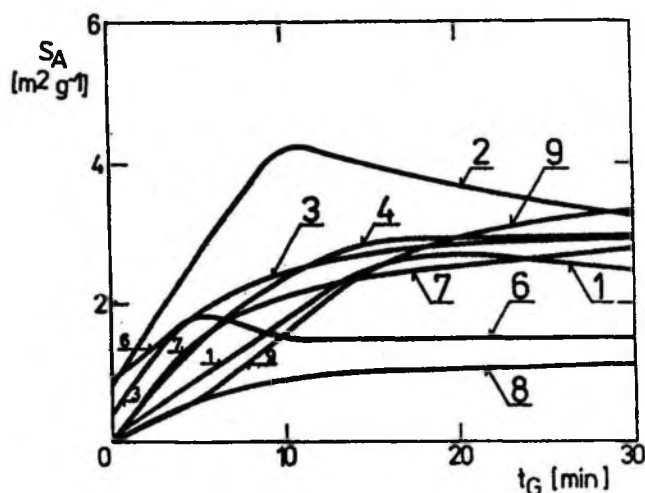


Fig. 1. Specific surface area, S_A , vs. grinding time, t_G , 1 - CuFeS₂,
2 - Cu₅FeS₄, 3 - FeAsS, 4 - FeS₂, 6 - Sb₂S₃, 7 - Cu₁₂Sb₄S₁₃,
8 - PbS, 9 - ZnS

1. Sigmoid course (S-curve): The rate of formation of new surface increases up to the inflection point of the curve and afterwards it decreases (CuFeS₂, and ZnS).

2. Parabolic course: The rate of formation of new surface is maximum at the beginning and subsequently decreases (Cu₅FeS₄, FeAsS, FeS₂, Sb₂S₃, Cu₁₂Sb₄S₁₃, and PbS).

The retardation of formation of new surface observed in both cases may be due to aggregation of fine particles into firm agglomerates as discovered in some cases of mechanically activated sulphides (Balaz et al. 1991, 1992, 1992a; Tkačova and Balaz 1988).

The effect of aggregation can be examined using several methods (Chodakov 1972). The determination of both specific adsorption surface S_A and of granulometric surface

S_G could be used for this purpose. If the formation of new surface is given by S_A , the generation of agglomerates manifests itself by stagnation of the temporal course of this quantity. On the other hand, if formation of new surface is given by S_G , this quantity decreases due to the formation of agglomerates. The internal surface of the mineral becomes inaccessible for adsorbate. The temporal course of S_G is represented in Fig. 2.

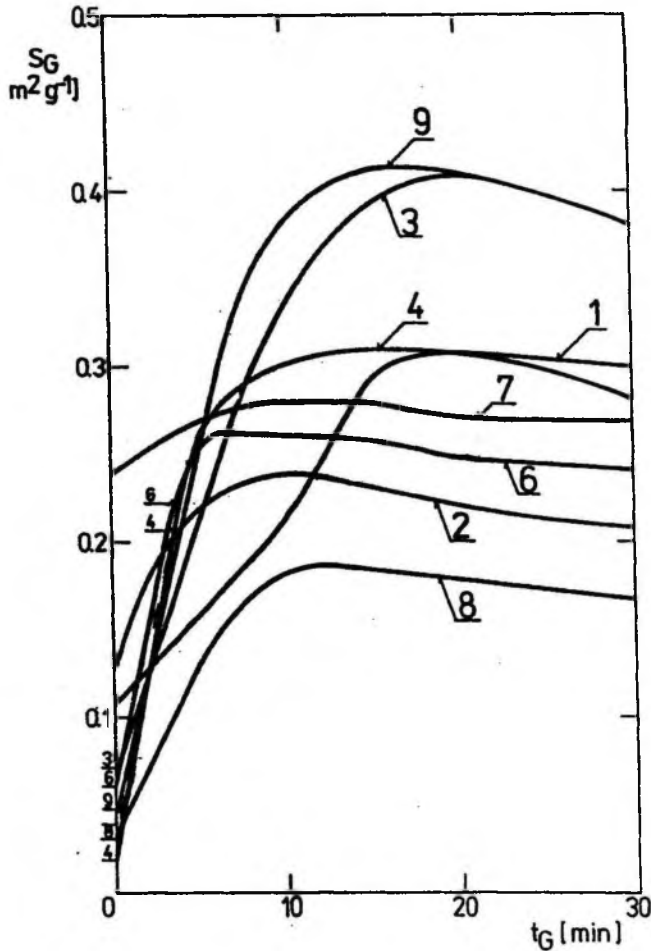


Fig. 2. Specific surface area, S_G , vs. grinding time, t_G 1 - CuFeS_2 ,
2 - Cu_3FeS_4 , 3 - FeAsS , 4 - FeS_2 , 6 - Sb_2S_3 , 7 - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$,
8 - PbS , 9 - ZnS

Generally, a decrease in S_G indicating the recombination of new-formed surface yielding agglomerates was observed after a certain time of activation for all investigated minerals.

Comparison of Fig. 1 and 2 shows that the decrease in formation of new surface appears where the agglomeration manifesting itself as a decrease in S_G becomes

dominant. The relationship between S_A and S_G during mechanical activation of non-sulphide type of minerals was investigated by Tkáčová (1985). The pertinent relation was described by the equation of parabola of the parameter being a measure of the difference between S_A and S_G .

The magnitudes of specific adsorption surface, S_A , are plotted versus the specific granulometric surface, S_G , for individual mechanically activated sulphides (Fig. 3). In agreement with the Tkáčová's (1985) data, the parabolic character of the plots S_A vs. S_G (dashed lines) for all aggregating sulphides was observed. It results from the presented data relative to certain grinding equipment and medium (planetary mill and grinding in air) that the effect of aggregation does not appear, provided the upper limit of specific adsorption surface S_A equal to about $3 \text{ m}^2/\text{g}$ is not exceeded. Higher values of S_A cannot be reached under given conditions. The full line in Fig. 3 joins the reached maximum values of specific granulometric surface S_G^{max} with the corresponding values of specific adsorption surface S_A . While for PbS , Sb_2S_3 and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ the specific adsorption surface S_A is sensitive to S_G^{max} , S_A is practically independent of S_G^{max} in the case of CuFeS_2 , FeS_2 , FeAsS and ZnS . This behaviour is due to the hardness of the minerals. While the Vickers hardness of the first group of sulphides are in the ranges from 42 to 119 kg/mm^2 these values for the second group of sulphides vary from 174 to 2056 kg/mm^2 (Vaughan and Craig 1978).

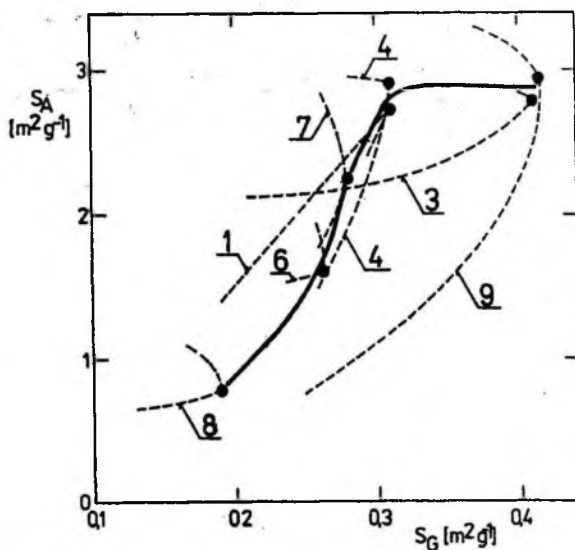


Fig. 3. Specific surface area, S_A vs. specific surface area, S_G , 1 - CuFeS_2 , 2 - Cu_3FeS_4 , 3 - FeAsS , 4 - FeS_2 , 6 - Sb_2S_3 , 7 - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 8 - PbS , 9 - ZnS

The ability of ultrafine particles to aggregate is governed by molecular forces in solid substances. The maximum values of S_A^{max} of sulphides activated by grinding in a planetary mill are plotted against the tabulated values of the Mohs hardness scale

(Fig. 4) (Roberts et al. 1990). A sensitivity of the maximum surface to hardness can be disclosed exclusively at $H < 4$. For harder materials, the surface is independent of the hardness and varies, as mentioned, around $3 \text{ m}^2/\text{g}$. This is a consequence of agglomerate formation and according to theory (Chodakov 1972) it is consistent with the finding that the ability of aggregation of harder minerals subjected to grinding is greater when compared with this ability of ground softer minerals.

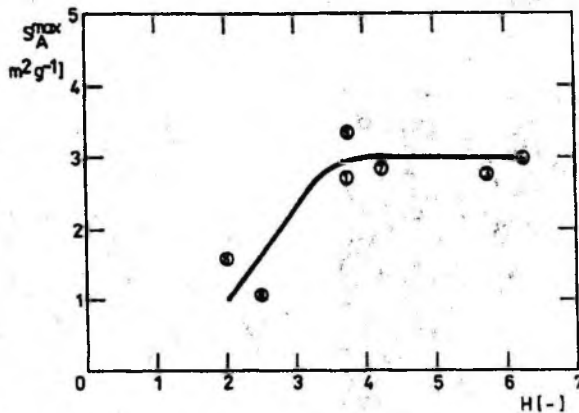


Fig. 4. Maximum specific surface area, S_A^{\max} vs. hardness H (Mohs). 1 - CuFeS_2 , 3 - FeAsS , 4 - FeS_2 , 6 - Sb_2S_3 , 7 - $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 8 - PbS , 9 - ZnS

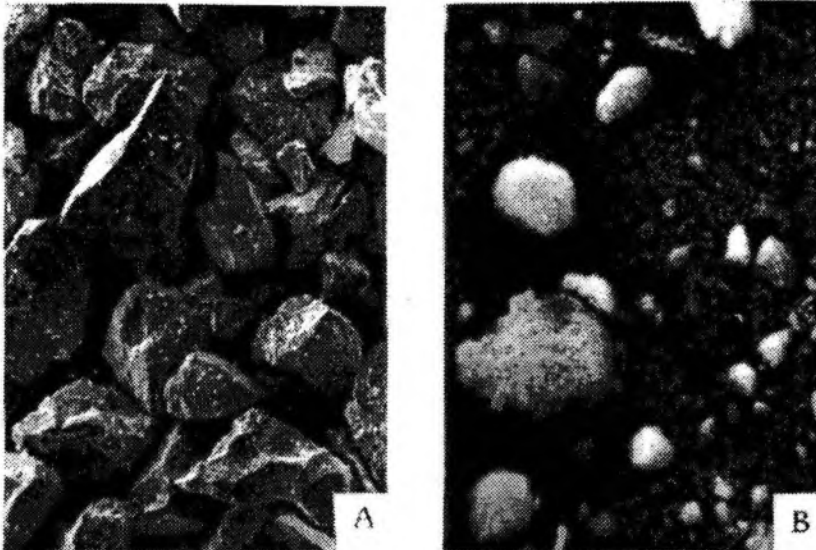


Fig. 5. Scanning electron micrographs of CuFeS_2 . Grinding time: A - 0 min., B - 30 min. Magnification - 136 x

In addition to indirect methods (e.g. determination of specific adsorption and granulometric surface) the agglomerates can be observed directly by means of electron microscopy.

Scanning electron micrographs of CuFeS_2 and FeS_2 (as selected examples) for non-activated samples (A) as well as of samples exposed to 30 minutes of activation (B) are given in Figs 5 and 6. The effect of disintegration resulting in a greater proportion of finer particles, is observed together with the formation of agglomerates of dimensions comparable to those of non-activated particles.

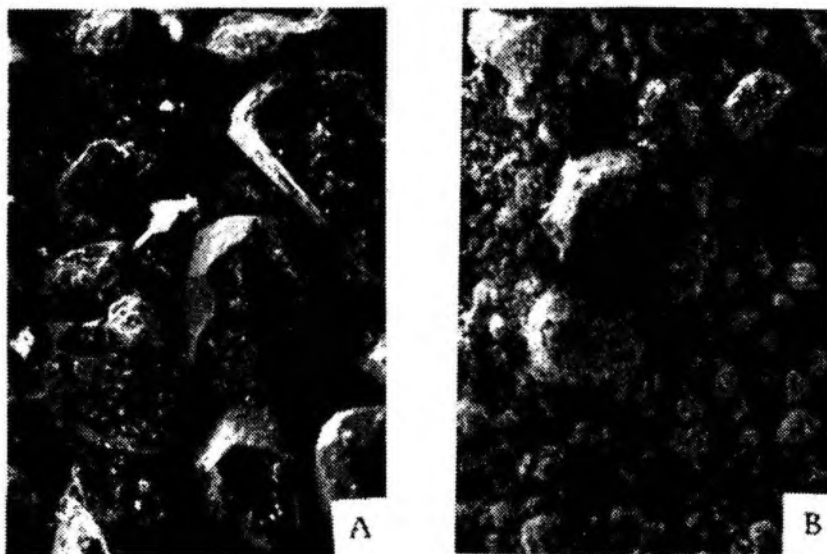


Fig. 6. Scanning electron micrographs of FeS_2 . Grinding time: A - 0 min., B - 30 min., .
Magnification - 136 x

CONCLUSIONS

An investigation of the surface changes of CuFeS_2 , Cu_5FeS_4 , FeAsS , FeS_2 , Sb_2S_3 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, PbS and ZnS being mechanically activated in a planetary mill leads to the following conclusions:

The decrease in size of the primary particles is accompanied by generation of a new surface which proceeds up to a certain limiting fineness. The maximum specific surface of the investigated sulphides was $3 \text{ m}^2/\text{g}$ and could be achieved under experimental conditions.

The subsequent retardation of formation of new surface is due to generation of agglomerates. Their morphology can be examined with electron microscopy. Aggregation ability of sulphides originates from intermolecular forces in sulphides. The

mechanical activation of harder sulphides enables achieving a higher specific granulometric surface than such activation of softer sulphides.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Slovak Grant Agency for Science, for partial support of this work.

REFERENCES

- BALÁŽ P., BASTL Z., BRIANČIN J., EBERT I., LIPKA J. (1992), *J. Mat. Science*, 27, s. 653.
- BALÁŽ P., BRIANČIN J., ŠEPELÁK V., HAVLÍK T., ŠKROBIAN M. (1992), *Hydrometallurgy*, 31, s. 201.
- BALÁŽ P., KUPKA D., BRIANČIN J., HAVLÍK T., ŠKROBIAN M. (1991), *Fizykochemicne Problemy Mineralurgii*, 24, s. 105.
- BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER E. (1938), *J. Am. Chem. Soc.*, 60, s. 309.
- CHODAKOV G.S. (1972), *Fizika izmelčeniya*, Moskva, Nauka, s. 307.
- ROBERTS W.C., CAMPBELL T.J., RAPP G.R. Jr. (1990), *Encyclopedia of Minerals*, Second edition. New York, Wan Nostrand Reinhold Co., s. 979.
- TKÁČOVÁ K. (1985), *Mechanical Activation of Minerals*. Amsterdam, Elsevier, s. 155.
- TKÁČOVÁ K., BALÁŽ P. (1988), *Hydrometallurgy*, 21, s. 103
- VAUGHAN D.J., CRAIG J.R. (1978), *Mineral Chemistry of Metal Sulphides*. Cambridge, Cambridge University Press, s. 493.

Baláž P., Briančin J., (1994), Tworzenie nowej powierzchni i aglomeracja w trakcie mechanicznej aktywacji siarczków, *Fizykochemicne Problemy Mineralurgii*, 28, 91–97

Badano zmiany powierzchni właściwej różnych minerałów siarczkowych w trakcie ich mechanicznej aktywacji w młynku planetarnym. Materiałem do badań były: chalkopiryt, bornit, arsenopiryt, piryt, stibnit, tetraedryt, galena i sfaleryt. Stwierdzono, że procesowi pomniejszania pierwotnych ziarn towarzyszy tworzenie się nowej powierzchni, które zachodzi aż do powstania pewnej granicznej ilości produktu drobnego. Zauważono, że maksymalna powierzchnia dla badanych siarczków wynosząca 3 m²/g może być osiągnięta przy zastosowaniu specjalnych warunków procesu. Stwierdzono także, że zdolność ziarn minerałów siarczkowych do agregacji jest związana z działaniem sił międzycząsteczkowych w siarczkach.

Władysława MULAŁAK*, Dorota WAWRZAK**

SKŁAD I MIKROSTRUKTURA FAZY STAŁEJ PO ŁUGOWANIU Ni_3S_2 W WARUNKACH UTLENIAJĄCYCH

Badano stałe pozostałości po drobnosproszkowanym Ni_3S_2 dla różnych stopni wyługowania niklu w 2,0 M roztworach kwasu azotowego przy barbotażu powietrza przez roztwór ługujący oraz w obecności jonów srebra (I) lub miedzi (II). W badaniach stosowano: skaningową analizę mikroskopową, mikrosondę rentgenowską, mikroskop metalograficzny oraz ilościową analizę chemiczną. W zależności od temperatury ługowania, zarówno w obecności jonów Ag^+ jak i Cu^{2+} , na powierzchni fazy stałej po ługowaniu stwierdzono pojawianie się bądź metalicznego srebra lub miedzi, bądź siarczków tych metali oraz siarki elementarnej.

1. WPROWADZENIE

Disiarczek niklu (Ni_3S_2) jest głównym składnikiem pośrednich produktów hutnictwa niklu, a częściowo i miedzi, takich jak kamień surowy i rafinowany. Wchodzi on także w skład pyłów hutniczych oraz popiołów stałych i lotnych z kotłowni opalanych węglem kamiennym i mazutem. Ponadto, Ni_3S_2 jest składnikiem produktów korozji niklu, jego stopów i zużytych katalizatorów niklowych.

Opublikowane dotychczas prace nad ługowaniem Ni_3S_2 dotyczą zarówno stosowania roztworów nieutleniających, jak i utleniających. Przykładem ługowania nieutleniającego jest proces Falconbridge polegający na ługowaniu kamienia miedziowo-niklowego w 6 M roztworze kwasu solnego (Thornhill et al. 1971). Z kolei, badania nad efektywnością ługowania utleniającego dotyczyły roztworów kwasu siarkowego pod ciśnieniem tlenu (Gerlach et al. 1970; Kanome et al. 1987), chlorku żelazowego (Ghali i Girard 1978), kwasu azotowego (Mulałak 1985; 1987a; 1987b) oraz kwaśnych roztworów dwuchromianu (Mulałak 1992).

Celem prezentowanej pracy jest analiza składu i mikrostruktury powierzchni pośrednich produktów ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworach kwasu azotowego w zależności od temperatury, barbotażu powietrza przez roztwór ługujący oraz obecności jonów Ag^+ lub Cu^{2+} .

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

** Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Disiarczek niklu otrzymano z bezpośredniej syntezy stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej (Mulak 1983). Do badań stosowano polidispersyjny Ni_3S_2 o wielkości ziaren $< 63 \mu m$. Analiza chemiczna syntetycznego Ni_3S_2 na zawartość niklu i siarki, wykonana metodą wagową – nikiel strącono jako kompleks z dime-tyloglioksymem, siarkę oznaczono w postaci $BaSO_4$, wykazała zawartość 73,31% niklu oraz 26,69% siarki (wobec teoretycznych zawartości 73,30% i 26,70%). Za-równy skład otrzymanego materiału, jak i jego struktura, wyznaczona rentgenograficz-nie, odpowiadały występującemu w przyrodzie minerałowi Ni_3S_2 pod nazwą heazlewoodytu.

Proces ługowania prowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemnoś-ci 500 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Kolba umieszczona była w termostacie. Do doświadczeń stosowano wyłącznie odczynniki czystości analitycznej (cz.d.a.). W każdym eksperymencie do kolby wprowadzano 400 cm^3 roztworu ługującego. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, stabilizowa-nej z dokładnością do $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, do roztworu dodawano 0,2 g Ni_3S_2 i uruchamiano mieszadło, którego szybkość wirowania była ustalona i wynosiła 600 obr/min. Każde ługowanie trwało dwie godziny, podczas których pobierano z kolby reakcyjnej sześć próbek roztworu o objętości 1 cm^3 w celu oznaczenia stężenia niklu oraz dodawanych jonów srebra lub miedzi metodą absorbcyjnej spektroskopii atomowej.

Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren oraz mikroanalizy oznaczenia rentge-nowskie przed i po ługowaniu wykonano mikroskopem analizującym Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

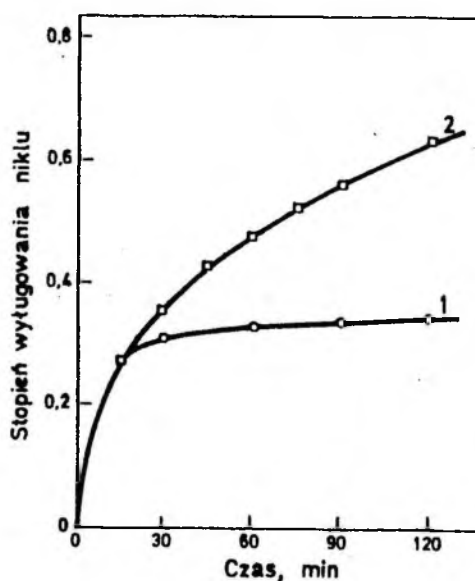
Wpływ barbotażu powietrza

Ługowanie prowadzono w temperaturze $80 \text{ }^\circ\text{C}$ przy kontrolowanym przepływie powietrza przez roztwór ługujący równym $0,2 \text{ l/min}$. Na rysunku 1. przedstawiono krzywe kinetyczne ługowania bez i z barbotażem powietrza (krzywe 1. i 2.). W przy-padku ługowania bez barbotażu powietrza po 30 min prowadzenia procesu obserwuje się prawie całkowite zahamowanie ługowania oraz wydzielanie gazowego siarkowodo-ru. Barbotaż powietrza powoduje znaczne zwiększenie stopnia wyługowania niklu (krzywa 2.) – po dwóch godzinach wzrasta on z 33 do 62%.

Skaningowy obraz mikroskopowy powierzchni ziaren przed i po ługowaniu z bar-botażem powietrza zilustrowano na rys. 2a i 2b. Przed ługowaniem powierzchnia ziarna jest gładka, po ługowaniu natomiast wyraźnie pofałdowana. Wydzielające się pęcherzy-ki gazowego H_2S utleniają się do siarki elementarnej, tworząc na powierzchni ziarna wyraźne kuliste otoczki oraz granulki. Obecność siarki na powierzchni ziarna potwier-dzona została metodą mikroanalizy rentgenowskiej.

Rys. 1. Wpływ barbotażu powietrza poprzez roztwór ługujący na stopień wyługowania niklu z Ni_3S_2 w 2,0 M HNO_3 w temp. 80 °C: (1) – bez barbotażu, (2) – z barbotażem (0,2 l/min)

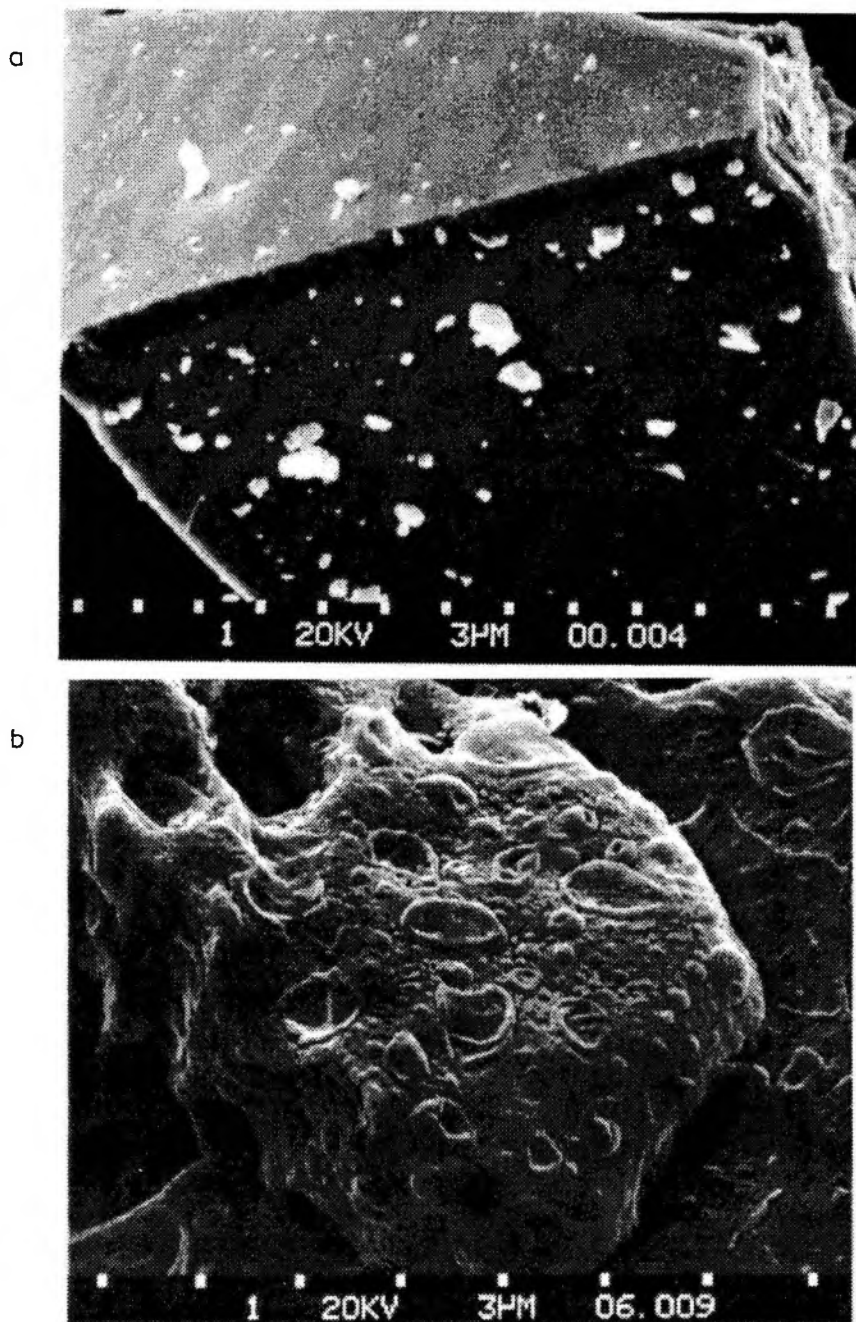
Fig. 1. Effect of bubbling air through the leaching solution on nickel extraction in 2.0 M HNO_3 at 80 °C: (1) – no bubbling, (2) – with bubbling (0.2 l/min)



Wpływ dodatku jonów Ag^+

Krzywe kinetyczne ługowania Ni_3S_2 w obecności dodatku do roztworu ługującego 1,0 mM jonów Ag^+ i w zakresie temperatur od 50 do 90 °C przedstawiono na rysunku 3. Jak z niego wynika, w temperaturze 60 °C w roztworze całkowicie znikają jony srebra. W tych warunkach srebro wydziela się w postaci metalicznej na powierzchni Ni_3S_2 . Po ługowaniu można zaobserwować zmianę koloru fazy stałej ze złocistej, charakterystycznej dla ziaren Ni_3S_2 , na szarą. Na rysunku 4. przedstawiono w powiększeniu typowe ziarno pozostałości po ługowaniu w temperaturze 60 °C. Łatwo zauważyć na jego powierzchni dwa odrębne obszary o barwie białej i szarej. Z kolei na rys. 5. i 6. pokazano mapy rozmieszczenia srebra oraz niklu na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej z białego i szarego obszaru powierzchni ziarna pokazano na rys. 7a i 7b.

Ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu powyżej 70 °C zdecydowanie wzrasta stopień wyługowania niklu przy praktycznie stałym stężeniu jonów srebra w roztworze (z wyjątkiem początkowych 30 minut ługowania). Przykładowo, na rysunkach 8a. i 8b. pokazano ziarno Ni_3S_2 po ługowaniu w obecności jonów Ag^+ w temperaturze 80 °C. Powierzchnia ziarna jest bardzo porowata. Mikroanaliza rentgenowska wykazała obecność siarki elementarnej, która osadza się na powierzchni w kształcie wyraźnych kulistych agregatów o wymiarach ok. 3 μm . Zdjęcie mikroskopowe zglądu ziaren (warunki ługowania jak na rys. 8a) wykonane pod mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym i zwykłym przedstawiono na rys. 9a i 9b. Obrazy te ilustrują tendencję do zachowania pierwotnego kształtu ziaren pomimo 70% wyługowania niklu. Siarka powstała po utlenieniu jonów S^{2-} pozostaje na powierzchni ługowanego ziarna Ni_3S_2 .

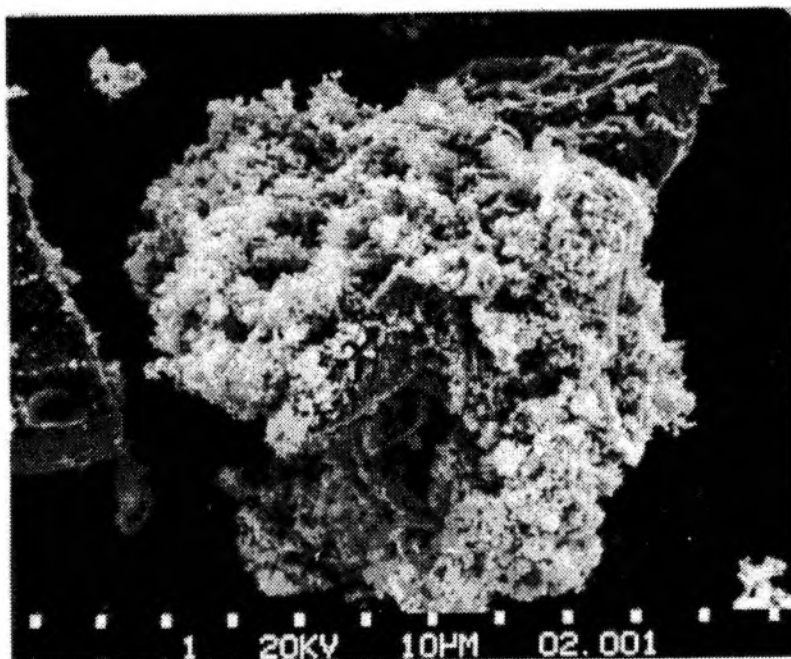
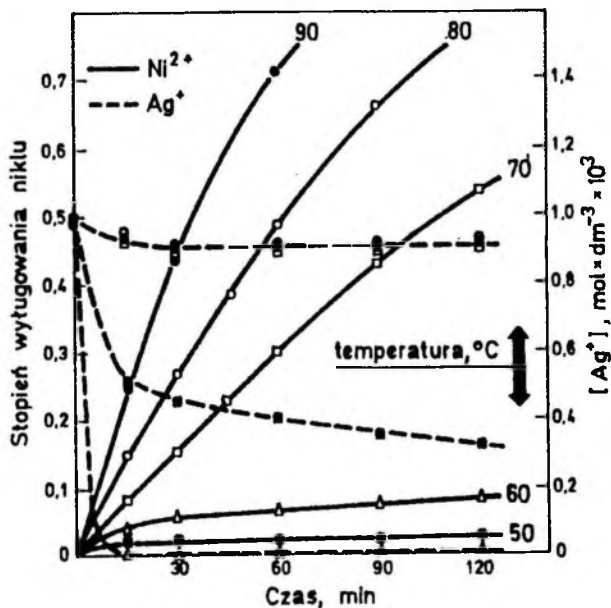


Rys. 2. Skaningowy obraz mikroskopowy pozostałości po 2-godz. ługowaniu Ni_3S_2 w 2,0 M HNO_3 w temp. 80 °C: a – powierzchnia ziarna przed ługowaniem $\times 3200$, b – powierzchnia ziarna po ługowaniu przy barbotażu powietrza $\times 5000$

Fig. 2. SEM photograph of Ni_3S_2 leach residue after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 at 80 °C: a – grain surface before the leaching $\times 3200$, b – grain surface after the leaching with air bubbling $\times 5000$

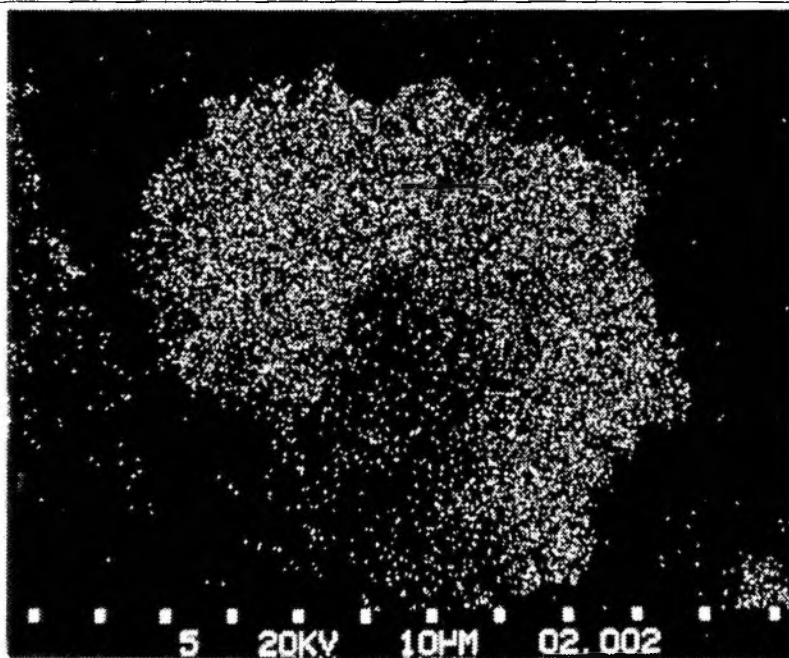
Rys. 3. Wpływ temperatury na stopień wyługowania niklu i zmianę stężenia jonów srebra (stężenie początkowe = 1,0 mM) podczas ługowania w 2,0 M HNO_3

Fig. 3. Effect of temperature on nickel extraction and variation of silver ion concentration (the initial concentration = 1.0 mM) during the leaching in 2.0 M HNO_3



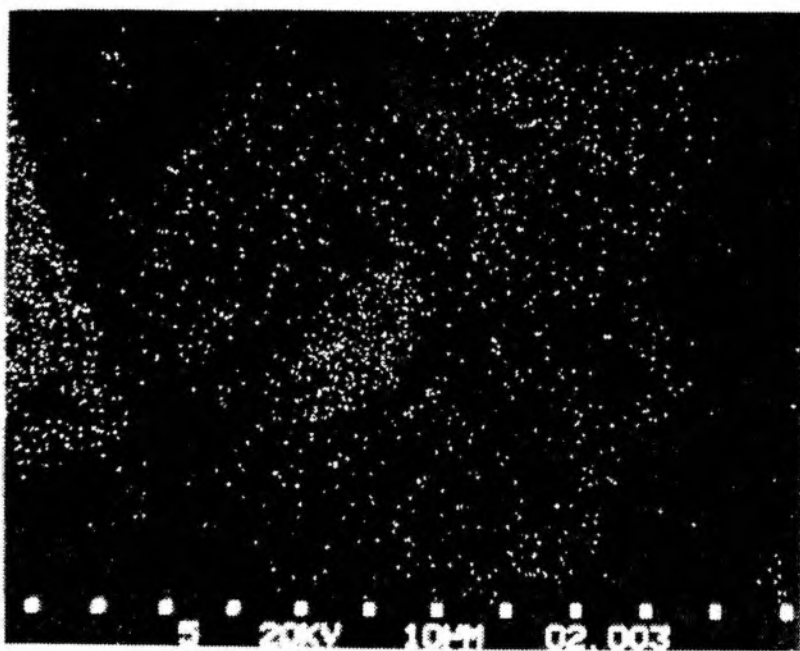
Rys. 4. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po ługowaniu w 2,0 M HNO_3 w 60 °C przy stężeniu jonów Ag^+ 1,0 mM, $\times 800$

Fig. 4. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after leaching in 2.0 M HNO_3 at 60 °C with 1.0 mM Ag^+ , $\times 800$



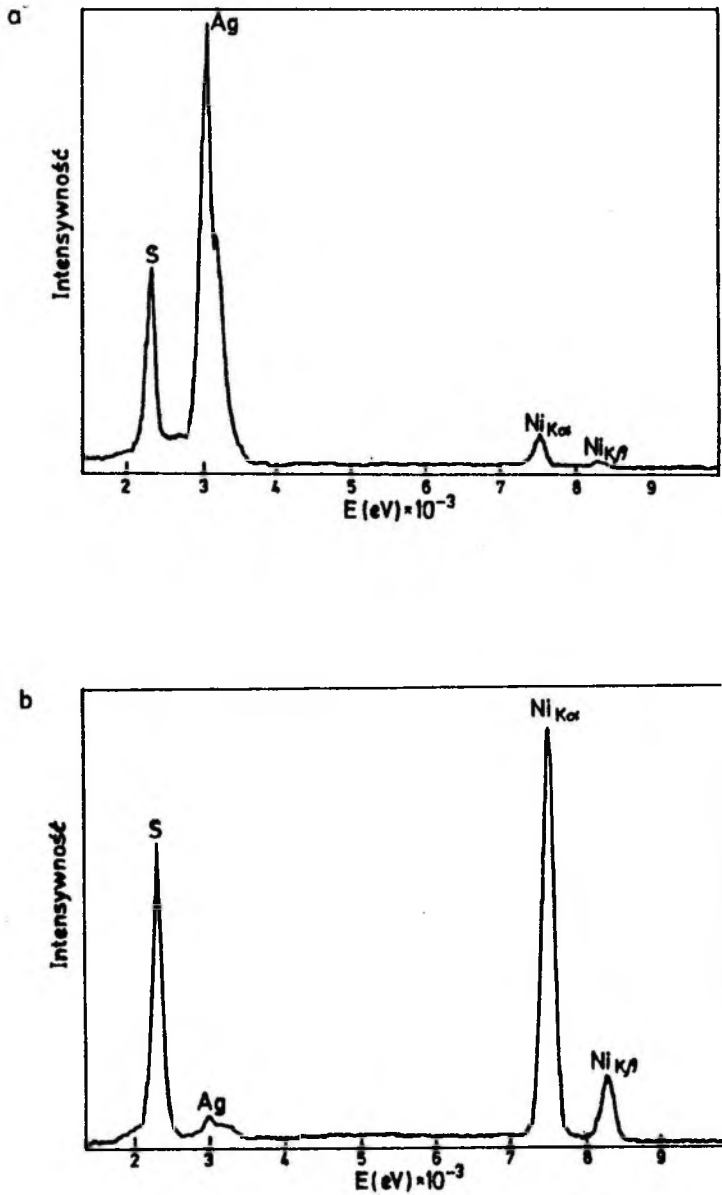
Rys. 5. Mapa rozmieszczenia srebra na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4.

Fig. 5. Distribution map of silver on the surface of the grain shown in Fig. 4



Rys. 6. Mapa rozmieszczenia niklu na powierzchni ziarna przedstawionego na rys. 4.

Fig. 6. Distribution map of nickel on the surface of the grain shown in Fig. 4

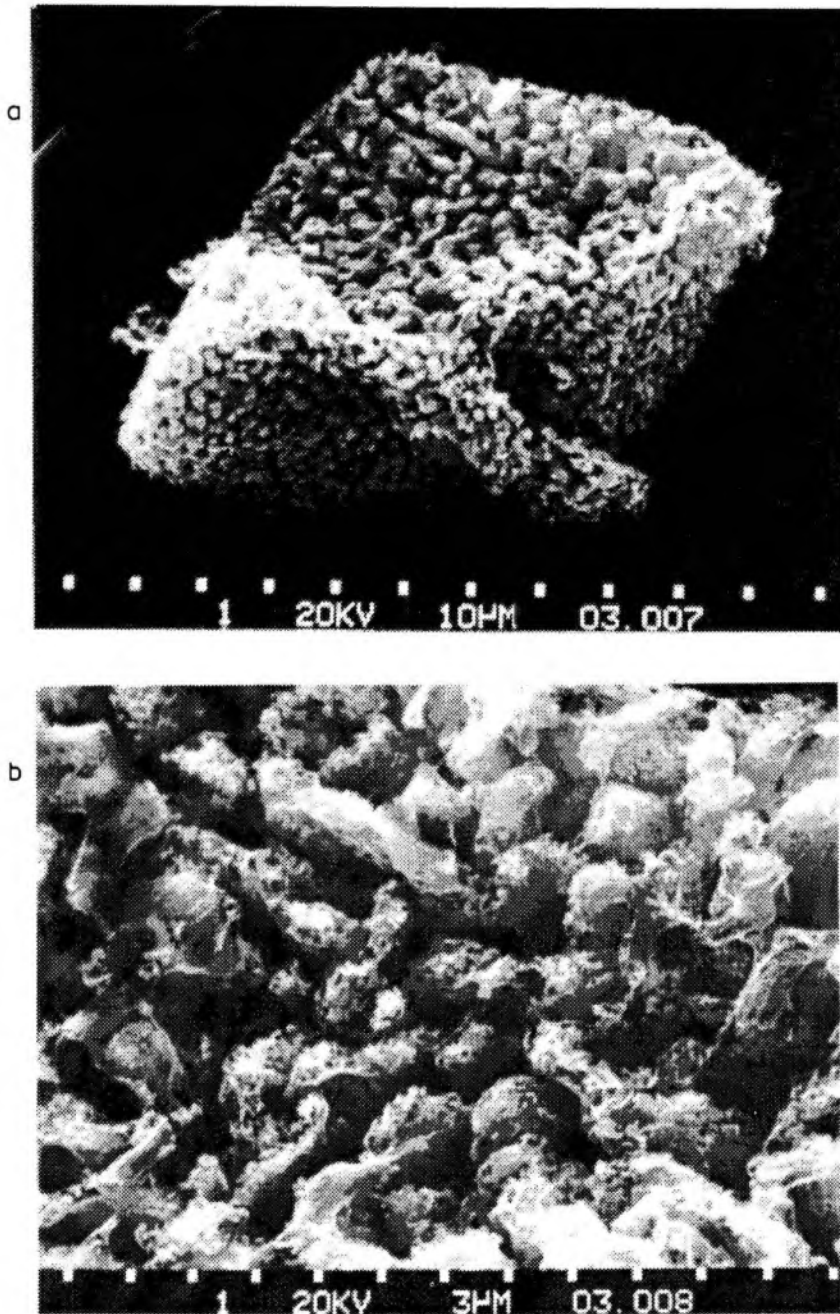


Rys. 7. Diagram mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni ziarna pokazanej na rys. 4.:

a – obszaru białego (ozn. krzyżykiem),
 b – obszaru szarego (ozn. kółkiem)

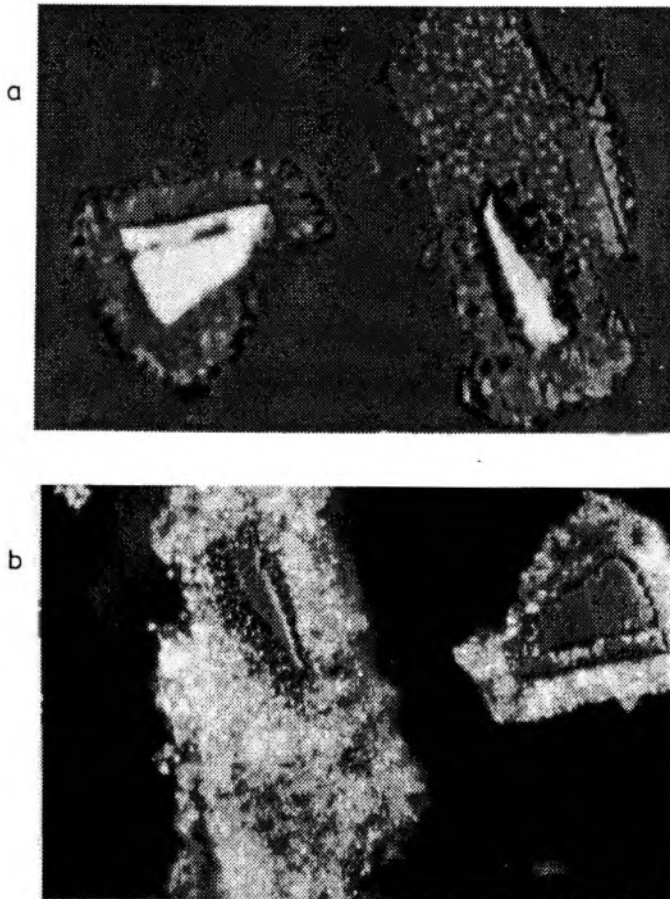
Fig. 7. X-ray microprobe diagram of the grain surface shown in Fig. 4:

a – for white area (marked by a cross),
 b – for gray area (marked by a circle)



Rys. 8. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po 2-godzinnym ługowaniu w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Ag^+ w temp. 60 °C – po 80-procentowym wulugowaniu niklu: a – $\times 810$, b – $\times 3200$

Fig. 8. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Ag^+ at 60 °C – after 80% nickel extraction: a – $\times 810$, b – $\times 3200$



Rys. 9. Obraz mikroskopowy zglądu wyługowanych ziaren Ni_3S_2
(warunki ługowania jak w opisie rys. 8.):

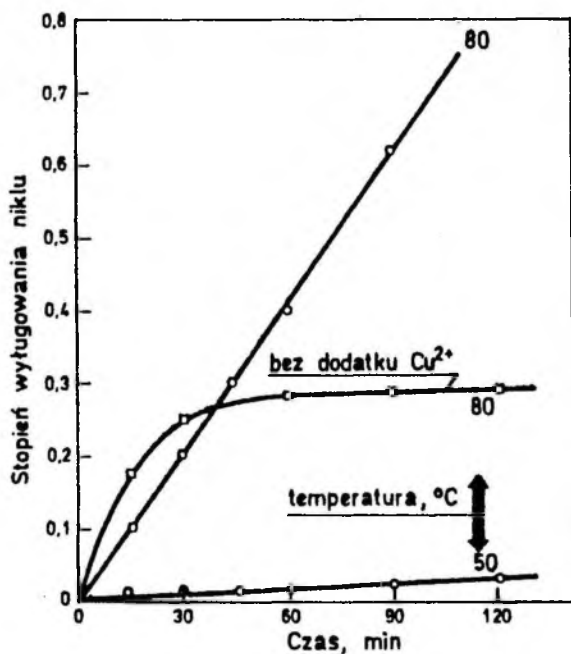
a – światło zwykłe, $\times 500$, b – światło spolaryzowane, $\times 500$

Fig. 9. Microscopic photograph of cross-section of the leached Ni_3S_2 grains
(the leaching conditions as in the caption of Fig. 8):

a – in the natural light, $\times 500$, b – in polarized light, $\times 500$

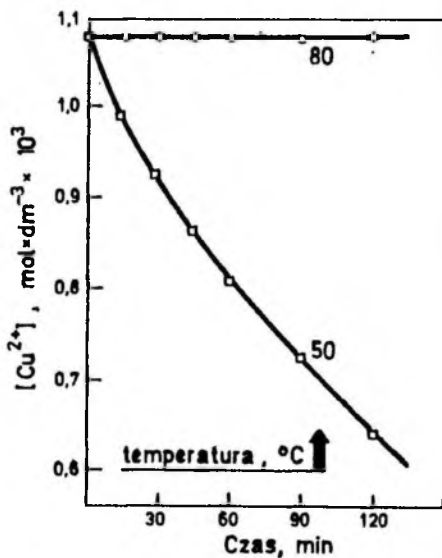
Wpływ dodatku jonów Cu^{2+}

Na rysunku 10. przedstawiono wyniki ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworze kwasu azotowego z dodatkiem 1,0 mM jonów Cu^{2+} w temperaturze 50 i 80 °C. W temperaturze 50 °C dodatek jonów miedzi powoduje jedynie niewielki wzrost stopnia wyługowania niklu (ok. 3%). Można zaobserwować, że po ługowaniu faza stała zmienia barwę ze złocistej na ciemnoniebieską z metalicznym połyskiem. Kolor ten jest charakterystyczny dla chalkozynu (Cu_2S). Co więcej, zmienia się on wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze 70 °C obserwuje się nalot w kolorze metalicznej miedzi, a w 80 °C w kolorze czarnym, odpowiadającym kowelinowi (CuS).



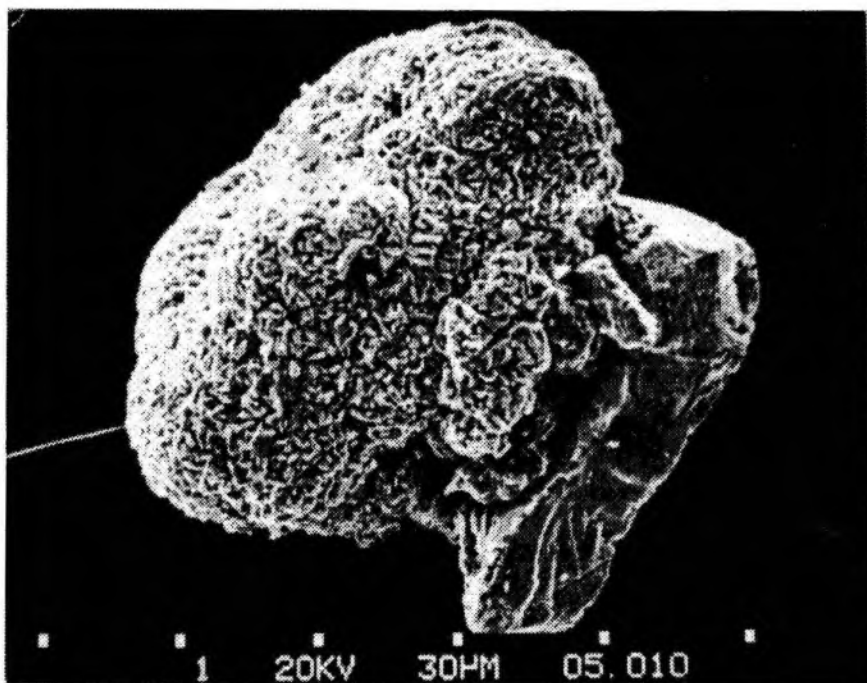
Rys. 10. Wpływ temperatury na stopień wyługowania niklu w 2,0 M HNO₃ z dodatkiem 1,0 mM Cu²⁺

Fig. 10. Effect of temperature on nickel extraction in 2.0 M HNO₃ with 1.0 mM Cu²⁺ addition



Rys. 11. Wpływ temperatury na stężenie jonów Cu²⁺ (stężenie początkowe = 1,0 mM) podczas ługowania w 2,0 M HNO₃

Fig. 11. Effect of temperature on the concentration of Cu²⁺ ions (the initial concentration = 1.0 mM) during the leaching in 2.0 M HNO₃



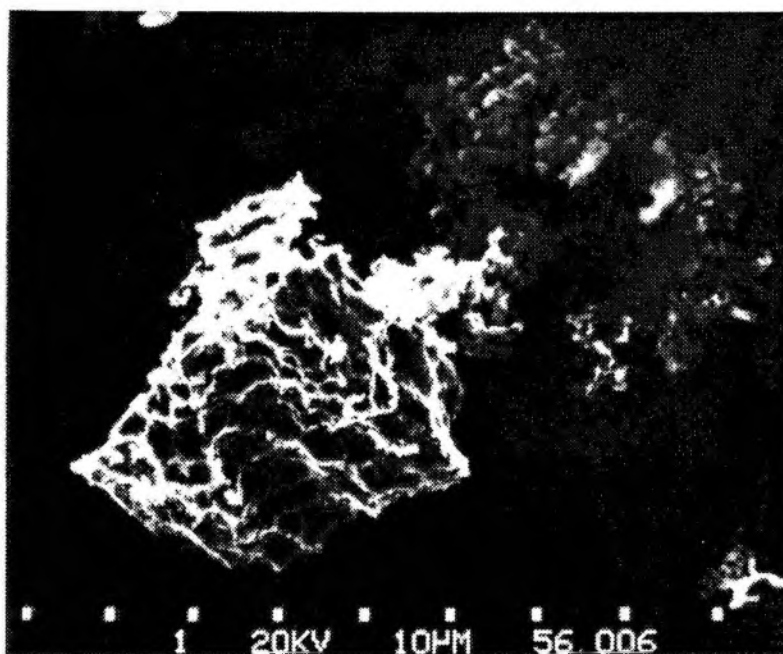
Rys. 12. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna Ni_3S_2 po 2-godz. ługowania w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Cu^{2+} w temp. 50 °C

Fig. 12. SEM photograph of Ni_3S_2 grain after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Cu^{2+} addition at 50 °C

Na rysunku 11. przedstawiono zmianę początkowego stężenia jonów miedzi w temperaturze 50 i 80 °C. Jest zastanawiające, że w temperaturze 80 °C nie stwierdzono ilościowej zmiany jonów Cu^{2+} w roztworze, pomimo zaobserwowanej wspomnianej wyżej barwy fazy stałej, sugerującej obecność CuS na powierzchni Ni_3S_2 . Ziarno Ni_3S_2 po dwóch godzinach ługowania w temperaturze 50 °C pokazano na rys. 12. Jak widać na fotografii, na powierzchni ziarna można wyodrębnić dwie różne fazy – jedną porowatą i drugą gładką. Mikroanaliza porowatej części ziarna wykazała zawartość w niej miedzi i siarki, natomiast gładkiej części – niklu i siarki. Wskazuje to, że siarczek miedzi nie osadza się jednolicie na powierzchni ziarna Ni_3S_2 , lecz w charakterystycznych miejscach.

Na rysunku 13. przedstawiono ziarna pozostałości po ługowaniu w 80 °C przy stopniu wylugowania niklu sięgającym 80%. W tym przypadku wyraźnie widać dwa rodzaje ziaren różniących się znacznie charakterem powierzchni. Ziarno po prawej stronie fotografii (rys. 13.) jest porowate i zawiera tylko elementarną siarkę, podczas gdy ziarno z lewej strony jest wyraźnie wytrawione i nierównomiernie pokryte siarką elementarną. Porównując obie fotografie ziaren po ługowaniu w obecności jonów Ag^+ i Cu^{2+} (rys. 4. i 13.) łatwo zauważymy, że w reakcji ługowania z dodatkiem jonów Cu^{2+} w 80 °C wydzielana siarka elementarna, tworząc oddzielne agregaty w roztworze,

nie osadza się całkowicie na powierzchni Ni_3S_2 , jak to obserwowano w przypadku analogicznego ługowania z dodatkiem jonów Ag^+ .



Rys. 13. Skaningowy obraz mikroskopowy ziaren Ni_3S_2 po 2-godz. ługowaniu w 2,0 M HNO_3 z dodatkiem 1,0 mM Cu^{2+} w temp. 80 °C

Fig. 13. SEM photograph of Ni_3S_2 grains after 2 h leaching in 2.0 M HNO_3 with 1.0 mM Cu^{2+} addition at 80 °C

4. WNIOSKI

1. Barbotaż powietrza przez roztwór ługujący w czasie ługowania Ni_3S_2 w 2,0 M roztworze HNO_3 znacznie zwiększa szybkość ługowania na skutek obniżenia stężenia H_2S w roztworze i na powierzchni disiarczku. Powstająca siarka elementarna osadza się na powierzchni w formie okrągłych otoczek powstających z pęcherzyków wydzielanego H_2S .

2. W zależności od temperatury ługowania zarówno w obecności jonów Ag^+ , jak i Cu^{2+} w fazie stałej, po reakcji ługowania stwierdzono metaliczne srebro bądź miedź lub siarczki tych metali oraz siarkę elementarną.

3. Siarka elementarna, która jest końcowym produktem utleniania jonów S^{2-} w obecności jonów Ag^+ osadza się na powierzchni Ni_3S_2 , natomiast w obecności jonów Cu^{2+} w przeważającej ilości tworzy oddzielne konglomeraty.

LITERATURA

- GERLACH J., PAWLEK F. and RICTESEL H. (1970), *Pressure leaching of nickel sulphides*. *Erzmetall.*, 23, s. 486–492.
- GHALI F.L. and GIRARD B. (1978), *Ferric chloride leaching of nickel sulphide concentrates*. *Hydrometallurgy*, 3, s. 355–371.
- KANOME O., ABE H., OKUWAKI A. and OKABE T. (1987), *Sulphuric acid oxygen pressure leaching of Ni_3S_2 prepared by a wet process*. *Hydrometallurgy*, 19, s. 1–9.
- MULAK W. (1983), *Kinetics of dissolution of synthetic millerite (β -NiS) in acidic potassium dichromate solutions*. *Hydrometallurgy*, 11, s. 79–89.
- MULAK W. (1985), *Kinetics of dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2) in nitric acid solution*. *Hydrometallurgy*, 14, s. 67–81.
- MULAK W. (1987a), *Silver ion catalysis in nitric acid dissolution of Ni_3S_2* . *Hydrometallurgy*, 18: s. 195–205.
- MULAK W. (1987b), *The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni_3S_2* . *Hydrometallurgy*, 17, s. 201–214.
- MULAK W. (1992), *Kinetics of dissolution of Ni_3S_2 in acidic potassium dichromate solutions*. *Hydrometallurgy*, 28, s. 309–322.
- THORNHILL P.G., WIGSTOL E. and WEERT G. van (1971), *The Falconbridge matte leach process*. *J. Metals*, 23, s. 13–18.

Mulak W., Wawrzak D., (1994), *Composition and microstructure of solid residues after leaching of Ni_3S_2 under oxidative conditions*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 99–111 (Polish text)

The solid residues at various levels of nickel extraction from Ni_3S_2 in 2,0 M HNO_3 solution in the presence of bubbling air through the solution, and silver or copper ions addition have been investigated. Scanning electron microscopy, electron microprobe metallographic microscopy and quantitative chemical analysis methods were used. According to the temperature of the leaching process in the presence of both silver or copper ions the metallic silver or copper, their sulphides and elemental sulphur were found on the surface of the solid residues.

Artur JAKUBIAK*, Jan SZYMANOWSKI*

ROZWÓJ METOD EKSTRAKЦИИ MIEDZI Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH

Omówiono rozwój hydrometalurgicznych metod otrzymywania miedzi ze szczególnym uwzględnieniem ługowania chlorkowego rud siarczkowych tego metalu oraz dalszego przerobu uzyskanych roztworów. Miedź najlepszej jakości otrzymuje się w wyniku stosowania po etapie ługowania selektywnej ekstrakcji tego metalu. Wykazano przewagę ekstrakcji z roztworów chlorkowych nad ekstrakcją z roztworów siarczanowych oraz omówiono stosowane ekstrahenty. Szczegółowo opisano proces CUPREX opracowany i wdrożony przez brytyjską firmę ICI.

1. WSTĘP

Obecnie działa w świecie około 30 instalacji o zdolności produkcyjnej miedzi katodowej od 5 do 100 tys. ton/rok, w których przepływy fazy wodnej dochodzą do 3000 m³/h, a powierzchnia zajmowana do 50 tys. m² (Szymanowski 1990, 1993). Ocenia się, że metodami hydrometalurgicznymi produkuje się na świecie około 10% miedzi (w USA 25%) (Dutrizac 1992).

Jedną z najbardziej dotychczas rozpowszechnionych, a zarazem najlepiej opanowanych, metod hydrometalurgicznych stosowanych do produkcji miedzi jest ekstrakcja hydroksyoksymami. Zdolności produkcyjne instalacji działających w USA i Meksyku wynoszą ok. 300 tys. t/rok miedzi, a największa instalacja na świecie Nchanga Consolidated Mines w Zambii, po ostatniej modernizacji, produkuje 100 tys. t/rok miedzi katodowej. W procesach tych są przetwarzane rudy tlenkowe wydobywane odkrywkowo (USA), zhałdowane odpady poflotacyjne (Zambia), a także wody kopalniane (Peru). Tylko w niewielkiej ilości przerabiane są rudy siarczkowe. Wynika to z ograniczenia ekstrakcji do kwaśnych roztworów siarczanowych (Szymanowski 1988, 1990).

Miedź występuje jednak głównie w formie rud siarczkowych, przerabianych metodami pirometalurgicznymi, które są wciąż jeszcze najlepsze i najbardziej ekonomiczne. Hydrometalurgiczny przerób tych kruszców jest możliwy przede wszystkim w układach chlorkowych. Ługowanie chlorkowe rud siarczkowych jest znane od około stu lat i uznawane za proces bardzo efektywny, dzięki któremu uzyskuje się stężone roztwory, dogodne do dalszego przerobu. Ograniczenie zastosowania, wynikające z silnych właściwości korozyjnych układów chlorkowych, na skutek możliwości stosowania

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

szerokiej gamy wykładzin polimerycznych straciło obecnie znaczenie i od blisko 20 lat obserwuje się wciąż rosnące zainteresowanie hydrometalurgią chlorkową.

2. ŁUGOWANIE RUD SIARCZKOWYCH

Wśród procesów ługowania kruszców siarczkowych można zasadniczo wyróżnić, w zależności od stosowanego czynnika ługującego:

- a) procesy, w których stosuje się chlorek żelaza(III),
- b) procesy, w których stosuje się chlorek miedzi(II),
- c) procesy kombinowane.

Dwa pierwsze wzbudzają duże zainteresowanie jako odpowiednie do przerobu siarczkowych koncentratów miedzi, cynku i ołowiu.

Skład chemiczny ługowanych kruszców jest różny w zależności od rodzaju rudy i miejsca jej występowania. Z reguły są to rudy złożone o składzie zbliżonym do rudy Cayeli (tabela 1).

Tabela 1. Skład chemiczny i mineralogiczny rudy Cayeli (Guy i inni 1983)

Pierwiastek	%	Minerał	%
Miedź	14,40	galena, PbS	0,80
Żelazo	24,60	sfaleryt, ZnS	14,60
Cynk	9,80	chalkopiryt, CuFeS ₂	37,60
Ołów	0,70	bornit, Cu ₂ FeS ₄	2,20
Siarka	36,40	piryt	27,70
Arsen	0,28	Ogółem w powyższych minerałach zawartość siarki wynosi 33,4 % wagowych	
Antymon	0,05		
Selen	0,21		
Tellur	0,07		
Srebro	0,03		
Rtęć	0,007		
Złoto	0,0002		
Ogółem	86,40		

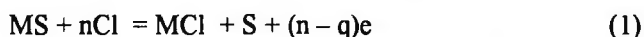
Do szczególnie istotnych zalet układów chlorkowych, stosowanych do ługowania kruszców siarczkowych i uzyskiwania metali, należą:

- a) bardzo wysokie współczynniki aktywności w roztworach stężonych,
- b) silne właściwości kompleksujące w stosunku do pewnych jonów metali w roztworach,

- c) duża rozpuszczalność chlorków metali, w tym nawet ołowiu,
- d) duże szybkości reakcji ługowania w porównaniu z układami siarczanowymi, co zapobiega budowaniu kosztownych instalacji ługowania wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego,
- e) potencjał utleniający chlorkowych układów ługujących powodujący powstawanie siarki elementarnej jako głównego produktu ubocznego. Jest to postać siarki o wiele mniej szkodliwa dla środowiska naturalnego niż SO_2 z procesów pirometalurgicznych lub siarczany z hydrometalurgii ciśnieniowej,
- f) wysoka odwracalność reakcji elektrodowych.

Jonowe współczynniki aktywności przekraczają 1 w około 2N roztworze soli chlorkowej i zbliżają się do 50 w nasyconym HCl. W 10N HCl $\log \gamma_{\pm} = 10$, co termodynamicznie odpowiada pH 2 i aktywności Cl^- 100 M. Oczywiście sole, szczególnie CaCl_2 i MgCl_2 , wzmagają aktywność HCl, np. 2N HCl w obecności 4N CaCl_2 osiąga silnie ujemne wartości pH i wyższe współczynniki aktywności (Peters 1977). Stwarza to warunki do rozkładu minerałów siarczkowych, jak NiS, Ni_3S_2 , ZnS, FeS, PbS itd. z wydzieleniem H_2S .

Zdolność kompleksująca jonów chlorkowych uwidacznia się szczególnie w przypadku Cu(I), Ag(I), Au(I), Au(III) i Pb(II). Wpływa ona dodatnio na możliwość dekompozycji kruszców siarczkowych przez HCl, obniżając potencjał ich utleniania



$$E = E^0 - [2,3RT/(n - q)] - n \log a_{\text{Cl}^-} - \log a_{\text{MCl}_n^q} \quad (2)$$

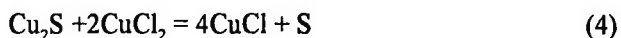
Przy stężeniu 10N Cl ($\gamma_{\pm} = 10$) wyrażenie zawierające a_{Cl^-} , w wzorze (2), obniża potencjał o 0,12 V, w stosunku do wartości standardowej, dla siarczku metalu jednowartościowego. W rezultacie ulega zwiększeniu termodynamiczna podatność na przejście Cu(II) i Fe(III) z kruszców siarczkowych do roztworu ługującego. Efekt ten jest tak duży, że przenoszone jest do silnych roztworów chlorkowych (jako AuCl_2^-) nawet złoto (Peters 1977).

Sole chlorkowe są bardziej rozpuszczalne niż ich siarczanowe odpowiedniki (np.: Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II)). Umożliwia to uzyskiwanie roztworów o wyższym stężeniu metalu, jak i wyższych współczynników wymiany masy. Praktyczną tego konsekwencją jest możliwość budowania mniejszych instalacji niż w przypadku procesów siarczanowych.

W reakcjach elektrochemicznych roztwory chlorkowe powodują znacznie mniejszą polaryzację aktywacyjną niż roztwory siarczanowe. Uwidacznia się to szczególnie w przypadku anodowego wydzielania chloru w porównaniu z tlenem, lecz także dla reakcji katodowych, gdyż jony chlorkowe zdają się pośredniczyć w przestrzeni katodowej, obniżając potencjały aktywacji. Odwracalność reakcji elektrochemicznych umożliwia duże szybkości ługowania, gdyż jej mechanizm opiera się na tworzeniu lokalnych ogniw elektrochemicznych.

Ługowanie chlorkiem miedzi(II)

Jon miedzi(II) chętnie przyjmuje elektron, działając jako czynnik utleniający. Produkt reakcji – jon miedzi(I) – jest stabilizowany przez tworzące się chlorokompleksy do tego stopnia, że jest możliwe niemal całkowite przereagowanie jonów miedzi(II). Ługowanie rudy zachodzi we względnie łagodnych warunkach pod ciśnieniem atmosferycznym

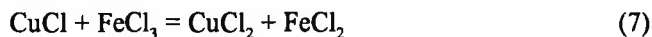


Dla powyższych reakcji występują czasami odstępstwa od stechiometrii, spowodowane tworzeniem się kompleksów chlorkowych oraz chemizmem powstawania siarki elementarnej. Podczas 4–6-godzinnego ługowania chalkopiryty 99% miedzi przechodzi do roztworu (Langer i inni 1977). Ługowanie prowadzi się roztworem chlorku miedzi(II) o stężeniu 77–115 g · dm⁻³ z dodatkiem 1 M HCl. Obecność w układzie kwasu solnego jest niezbędna do zapewnienia rozpuszczalności żelaza (Guy i inni 1983). W niektórych procesach ługowania złomu, jako czynnika solubilizującego dodaje się do układu wodorotlenku sodowego (Langer i inni 1977). Proces taki ma między innymi zastosowanie do odzyskiwania miedzi ze złomu, przede wszystkim z żółtego mosiądzu (Langer i inni 1976).

Możliwa jest bezpośrednia elektroliza roztworu chlorku miedzi(I), w wyniku której miedź osadza się na katodzie, roztwór ługujący zaś regeneruje się jednocześnie na anodzie (Mitter i inni 1961). Ponieważ reakcje elektrodowe powodują w tym przypadku przeniesienie tylko jednego elektronu, zużycie energii wynosi 0,5 kW · h/kg miedzi wobec 2 kW · h/kg miedzi w przypadku konwencjonalnej elektrolizy z roztworów siarczanowych (Guy i inni 1983).

Ługowanie chlorkiem żelaza(III)

Ługowanie rudy chlorkiem żelaza(III) prowadzi się zwykle w dwustopniowej baterii przeciwnaprządowej. Stosując roztwór chlorku żelaza o stężeniu 50–200 g · dm⁻³ możemy uzyskać 99% wyługowania miedzi. Tak wysoki stopień wyługowania uzyskuje się w temperaturze około 105 °C (w pobliżu temperatury wrzenia medium ługującego) w przeciągu 8 godzin (Dutrizac 1992). Reakcje zachodzące podczas tego procesu można przedstawić następującymi równaniami:



Przy nadmiarze chlorku żelaza(III) w układzie faworyzowane jest powstawanie CuCl₂ i FeCl₂, jakkolwiek oczywiście ustala się równowaga pomiędzy różnymi związkami (McDonald 1984). Energia aktywacji tego procesu wynosi 69 kJ/mol, a jego szybkość wzrasta znacząco, gdy stosuje się dodatek NaCl w zakresie od 0 do 2 M

(Majima i inni 1985). Zużyty roztwór ługujący po wydzieleniu z niego miedzi regeneruje się pod ciśnieniem w temperaturze 135–165 °C, a nadmiar żelaza strąca się w postaci Fe_2O_3 (Dutrizac 1992).

3. HYDROMETALURGICZNE PROCESY CHLORKOWE DO PRODUKCJI MIEDZI

Edmiston (1984) opisuje dwanaście procesów chlorkowych stosowanych do otrzymywania miedzi, które wyszły poza stadium badań laboratoryjnych. W dziewięciu z nich miedź uzyskuje się elektrolitycznie (tab. 2).

Tabela 2. Procesy hydrometalurgiczne proponowane do przerobu koncentratów kruszców siarczkowych po uprzednim ługowaniu chlorkowym (Szymanowski 1988, 1990)

Proces	Zastosowanie ekstrakcji	Rodzaj roztworu do elektrolizy	Czystość miedzi
BHAS	tak	siarczanowy	dobra
Canmet	tak	siarczanowy	dobra
Minemet	tak	siarczanowy	dobra
Recherche	tak	siarczanowy	dobra
Phelps Dod	tak	siarczanowy	dobra
CLEAR	nie	chlorkowy	zła
Dextec	nie	chlorkowy	zła
USBM	nie	chlorkowy	zła
Elkem	nie	chlorkowy	zła
ICI-Elkem	tak	chlorkowy	dobra

We wszystkich wymienionych procesach w pierwszym etapie poddawano ługowaniu koncentrat miedziowy o składzie zbliżonym do podanego w tab. 3. Jako roztworów ługujących używano chlorku żelaza(III), chlorku miedzi(II) lub ich mieszaniny, z dodatkiem chlorku sodu lub chlorku potasu w celu poprawienia szybkości procesu.

Tabela 3. Skład mineralogiczny koncentratu miedziowego (Szymanowski 1990)

Minerał	Wzór chemiczny	Zawartość, %
Chalkopiryt	CuFeS_2	24–28
Chalkozyn	Cu_2S	12–13
Piryt	FeS_2	54–56
Blenda cynkowa	ZnS	3
Galena	PbS	0,29
Argentyt	Ag_2S	0,005
Inne	–	3,0–3,3

W procesach, w których stosowano elektrolizę bez wcześniejszego etapu ekstrakcji, tak dobierano stężenia czynnika ługującego, aby wylugowana miedź była obecna w roztworze jako CuCl . Wydzielenie metalicznej miedzi polegało na krystalizacji i redukcji wodorem powstałego CuCl (procesy Cominco i Cymet) (Milner i inni 1974; Kreusi, Goens 1975) lub też jego elektrolizie (proces CLEAR) (Atwood, Curtis 1974). Miedź uzyskiwana w tego typu procesach miała jednak niską jakość ze względu na dużą zawartość srebra, co w poważnym stopniu obniżało jej własności fizyczne. Srebro przechodzi wraz z miedzią do roztworu na etapie ługowania i wszelkie próby jego selektywnego usunięcia nie dały oczekiwanych rezultatów. Dlatego też stało się konieczne prowadzenie rafinacji ogniowej lub elektrorafinacji, co w oczywisty sposób podnosiło koszty procesu. W tej sytuacji tylko proces CLEAR, rozwinięty przez Duval Corporation, doczekał się realizacji przemysłowej. Instalacja produkująca 100 ton miedzi dziennie została uruchomiona w 1976 r. w Arizonie. Koszty procesu, 0,6 US \$/kg miedzi, stały się konkurencyjne w stosunku do kosztów metod ogniowych lokalnych producentów. Instalacja została zamknięta w 1982 r., głównie ze względu na znaczny spadek cen miedzi. W tym samym roku zamknięto też instalacje pilotową realizującą proces Cymet (Cyprus Metallurgical Corporation), przerabiającą 20 ton koncentratu chalkopirytu dziennie (Dutrizac 1992). Zasadniczy problem związany z niską jakością otrzymywanej miedzi został rozwiązany w procesach, w których jest stosowany po etapie ługowania proces selektywnej ekstrakcji miedzi. Do ługowania używano nadmiaru FeCl_3 , co powoduje, że w ługu obecna jest miedź głównie w formie Cu^{2+} . Ekstrakcję prowadzono hydroksyoksymami (np. LIX-65N), a reekstrakcję kwasem siarkowym, uzyskano roztwory CuSO_4 , które następnie poddawano elektrolizie. Zasadniczą wadą ekstrakcji przy użyciu hydroksyoksymów jest konieczność ścisłej kontroli pH i neutralizacji pomiędzy stopniami, a także stosowanie dużych przepływów fazy wodnej, ze względu na ograniczenie procesu do roztworów rozcieńczonych $1-7 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi. Uniknięcie tych problemów umożliwia ekstrakcja z roztworów chlorkowych ekstrahentami niechelującymi działającymi według mechanizmu solwatacyjnego. Ekstrahenty tego typu znalazły zastosowanie w opracowanym i wdrożonym do stadium instalacji pilotowej procesie CUPREX.

4. PROCES CUPREX

W procesie tym używa się ekstrahenta ACORGA CLX-50 brytyjskiej firmy ICI (znanego wcześniej jako DS 5443), w którym substancję czynną stanowi najprawdopodobniej ester izodecyłowy kwasu 3,5-dikarboksypirydynowego (Soldenhoff 1987). Po zastosowaniu go można otrzymać czyste roztwory chlorku miedzi(II) z bardzo zanieczyszczonych, stężonych (ok. $45 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi) roztworów po ługowaniu chlorkowym. Te korzystne właściwości zostały potwierdzone w procesie ICI-Elkem (Danielsen i inni 1983).

Koncentrat ługowany jest chlorkiem żelaza(III) pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 95 °C. Stopień wylugowania miedzi wynosi 95%, a srebra 80%. Stała pozostałość zawiera skalę płonną, piryt i ok. 65% siarki, która może być odzyskiwana. Po usunięciu siarki można też odzyskiwać molibden i złoto. Roztwór po ługowaniu, zawierający miedź, żelazo oraz małe ilości innych metali, głównie cynku, ołowiu i srebra, kierowany jest do ekstrakcji. Kontaktuje się go w temperaturze otoczenia z roztworem ekstrahenta w nafcie. Miedź jest selektywnie przenoszona do fazy organicznej i po trzech stopniach ekstrakcji jej stężenie w fazie wodnej spada poniżej $0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Obciążona faza organiczna jest przemywana użytym anolitem w celu odmycia śladów zanieczyszczeń, a następnie reekstrahowana w temperaturze 65 °C wodą. W efekcie, po trzech stopniach reekstrakcji otrzymuje się wodny roztwór zawierający $90 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi. Zawartość jonów chlorkowych w reekstrakcie podnosi się przez dodatek chlorku sodu w celu polepszenia przewodnictwa oraz zapobieżenia wytrącaniu chlorku miedzi. Roztwór ten jest następnie kierowany do przestrzeni katodowej elektrolizera z przegrodą membranową METCLOR, gdzie w wyniku procesu elektrodowego otrzymuje się granulki metalicznej miedzi. Zużyty katolit zawierający jony miedzi(I) i miedzi(II) oraz chlorek sodu jest poddawany w procesie reformingu utlenianiu Cu(I) do Cu(II) za pomocą chloru powstającego w przestrzeni anodowej elektrolizera. Następnie roztwór ten kontaktuje się z fazą organiczną, idącą z segmentu reekstrakcji (stosunek fazy organicznej do wodnej 8:1), w wyniku czego stężenie miedzi w wyczerpanym katolicie spada do ok. $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tak uzyskany roztwór stosuje się jako anolit w przestrzeni anodowej elektrolizera. Częściowo naładowana faza organiczna jest kierowana do etapu zasadniczej ekstrakcji. Nadmiar żelaza w rafmacie z głównej pętli ekstrakcyjnej jest usuwany jako geotyt w segmencie utleniania ciśnieniowego, co częściowo regeneruje roztwór ługujący



Pozostała część roztworu ługującego regenerowana jest przy użyciu chloru pochodzącego z etapu elektrolizy



Całe srebro zawarte w koncentracie poddawany ługowaniu znajduje się w rafmacie i może być następnie odzyskiwane przez cementację cynkiem (Dalton i inni 1987).

5. EKSTRAKCJA MIEDZI Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych, powstających podczas hydrometalurgicznego przerobu rud siarczkowych miedzi, wykazuje wiele zalet w porównaniu z ekstrakcją tego metalu z roztworów siarczanowych. Roztwór chlorkowy po ługowaniu

zawiera 5–10 razy więcej miedzi w porównaniu do uzyskiwanego po ługowaniu rud tlenkowych kwasem siarkowym. Zmniejsza to odpowiednio przepływy fazy wodnej, a równocześnie koszty operacyjne procesu, powodując, że ekstrakcja z takich roztworów wydaje się bardziej atrakcyjna technologicznie od ekstrakcji z rozcieńczonych roztworów siarczanowych.

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych hydroksyoksymami

Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami zachodzi z roztworów chlorkowych łatwiej, przy niższym pH i w większym stopniu, niż z roztworów siarczanowych (Eccles i inni 1976; Christie i inni 1976; Cognet i inni 1976).

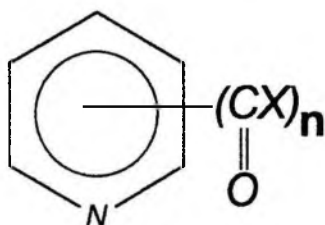
W układach chlorkowych izotermi ekstrakcji są bardziej strome w porównaniu do układów siarczanowych i już przy pH 1 można uzyskać względnie wysokie naładowanie fazy organicznej rzędu $5\text{--}6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cu(II)}$ w 20% obj. roztworze LIX 64N w nafcie. Porównywalne naładowanie fazy organicznej przy ekstrakcji z układów siarczanowych uzyskuje się przy pH ok. 2. W wyniku stromego przebiegu izoterm ekstrakcji w obszarze niskich stężeń miedzi, za pomocą ekstrakcji z roztworów chlorkowych można uzyskać pełniejsze wyekstrahowanie tego metalu niż w przypadku ekstrakcji z roztworów siarczanowych. Stężenie miedzi w rafinacie może być rzędu $0,02\text{--}0,15 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku ekstrakcji miedzi ekstrahentami Acorga P 5100, P 5300 i SME 529.

Ekstrakcja miedzi zależy jednak w sposób istotny od stężenia jonów chlorkowych i maleje w miarę wzrostu tego stężenia, co wynika z powstawania odpowiednich chlorokompleksów. Dlatego też przy wyższych stężeniach jonów chlorkowych w przypadku ekstrakcji hydroksyoksymami zanika przewaga tego układu nad układem siarczanowym. Z układów chlorkowych także łatwiej ekstrahowane jest żelazo. W efekcie pogarsza się selektywność ekstrakcji miedzi. Zależy ona od stężenia jonów chlorkowych oraz pH roztworu wodnego. Proces przy użyciu handlowych ekstrahentów przebiega szybko i po 1 minucie kontaktu faz uzyskuje się stan zbliżony do równowagi.

Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami z roztworów chlorkowych wykazuje więc wiele zalet w porównaniu z ekstrakcją z roztworów siarczanowych. Należą do nich korzystniejsze położenie stanu równowagi oraz większa szybkość procesu. Do wad natomiast zaliczyć należy obniżenie selektywności. Ekstrakcja z roztworów chlorkowych hydroksyoksymami nie rozwiązuje przy tym zasadniczego problemu wynikającego z odwracalności procesu spowodowanej wydzielaniem się kwasu w trakcie jego przebiegu. W trakcie ekstrakcji przy dużym stężeniu miedzi równym kilkadziesiąt $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, następuje tak silne zakwaszenie fazy wodnej, że konieczne jest jej neutralizowanie. Zmienia to ekonomikę procesu i utrudnia jego realizację.

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych ekstrahentami solwatującymi

Firma ICI w swych patentach (Dalton i inni 1982; Duggan 1984; Anderson i inni 1985) proponuje do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych hydrofobowe pochodne pirydyny o ogólnym wzorze :



gdzie:

$X = OR^1$ lub $X = NR^2R^3$,

$n = 1, 2, 3$.

R^1 jest grupą węglowodorową zawierającą 5–36 atomów węgla, natomiast R^2 i R^3 są atomami wodoru lub grupami węglowodorowymi o łącznej zawartości od 5 do 36 atomów węgla.

W patentach tych opisano: estry oraz amidy kwasu nikotynowego (3-karboksypirydynowego), izonikotynowego (4-karboksypirydynowego), pikolinowego (2-karboksypirydynowego), diestry i diamidy kwasu 2,4-dikarboksypirydynowego, 2,5-dikarboksypirydynowego, 3,5-dikarboksypirydynowego oraz triestry i triamidy kwasu 2,4,6-trikarboksypirydynowego.

Niezmiernie pożądaną właściwością tych ekstrahentów jest selektywność ekstrakcji miedzi, przede wszystkim wobec żelaza i srebra. Istotne jest także, aby nie zachodziło protonowanie odczynnika ekstrakcyjnego przez kwaśny roztwór lęgający. Protonowanie nie tylko przenosi HCl do fazy organicznej, powodując niepożądany wzrost stężenia jonów chlorkowych w reekstrakcie, lecz także powoduje obniżenie selektywności wobec srebra i śladowych ilości innych składników jak antymon i bizmut.

Proces ekstrakcji i reekstrakcji można opisać następującym uproszczonym równaniem



W podobnych warunkach mogą tworzyć się inne połączenia typu kompleksów oligomerycznych. Jest to zjawisko niepożądane, gdyż na skutek słabej rozpuszczalności tych kompleksów w fazie organicznej zmniejsza się wydajność ekstrakcji. Miedź może być reekstrahowana z fazy organicznej przez wodę lub roztwór o mniejszej zawartości jonów chlorkowych.

„Silne” ekstrahenty (np. nikotynian izooktadecylu) są zdolne do ekstrakcji dużych ilości miedzi z roztworów o względnie niskim stężeniu jonów chlorkowych (3,7 M), lecz mają tendencję do niepożądanego protonowania i przenoszenia kwasu dla wyższych zawartości jonów chlorkowych i kwasu. Z drugiej strony „słabe” ekstrahenty (np. ester dinonyłowy kwasu 2,4-dikarboksypirydynowego) przenoszą tylko niewielkie ilości HCl, nawet z roztworów o dużym stężeniu jonów chlorkowych i kwasu (odpowiednio 10,7 i 1 M).

Uzyskane przez nas wyniki badań pozwoliły na opracowanie metodyki badania ekstrakcji z roztworów chlorkowych umożliwiającej fizykochemiczną interpretację

wyników eksperymentalnych, co w konsekwencji umożliwiło sformułowanie pełnego modelu chemicznego ekstrakcji oraz określenie wpływu struktury ekstrahentów pirydynowych na ich właściwości ekstrakcyjne w układach o stałej i zmiennej aktywności wody (Szymanowski 1993; Cote 1994).

LITERATURA

- ANDERSON E., BOE G.H. (1985), *Hydrometallurgical extraction of copper from sulphide-containing material*, U.S. Pat. 4 552 632.
- ATWOOD G.E., CURTIS C.H. (1974), *Hydrometallurgical process for the production of copper.*, US Pat. 3 785 944.
- CHRISTIE P.G., LAKSHMANAN V.I., LAWSON G.J. (1976), *The behaviour of LLX 63 in the extraction of Cu(II) and Fe(III) from chloride media*, Hydrometallurgy, 2, s. 105–15.
- COGNET M.C., VAISSIERE G.V., RENON H. (1976), *Copper extraction by LLX 64N: comparison of chloride and sulfate solutions according to pH and acid concentration*. Hydrometallurgy, 2, s. 265–74.
- COTE G., JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., BAUER D., MOKILI B., POITRENAUD C. (1994), *Modelling of extraction equilibrium for copper(II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant activity of water and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in aqueous solution*, Solvent Extr. Ion Exch., 12(1), s. 99–120.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., STEWARD D. (1982), *Extraction of metal values*. Eur. Pat. 57 797.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B. (1987), *The CUPREX process – a new chloride-based hydrometallurgical process for the recovery of copper from sulphidic ores*; in: Separation process in hydrometallurgy, ed. Davies G.A., SCI/Ellis Horwood, Chichester, s. 466–476.
- DANIELSEN T., BOE G.H., FINNE P.M., TOWNSON B. (1983), *Extraction of cupric chloride from iron leach liquors*. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, s. 536.
- DUGGAN P.J. (1984), *Solvent extraction of copper(I) ions from aqueous solutions*, Brit. Pat. 2 122 592.
- DUGGAN P.J. (1984), *Solvent extraction of cuprous ions from aqueous solutions*, Brit. Pat. 2 122 593.
- DUTRIZAC J.E. (1992), *The leaching of sulphide minerals in chloride media*. Hydrometallurgy 29, 1–45.5.
- ECCLES H., LAWSON G.J., RAWLENCE D.J. (1976), *The extraction of copper(II) and iron(III) from chloride and sulphate solutions with LIX 64N in kerosene*. Hydrometallurgy, s. 349–359.
- EDMISTON K.J. (1984), Annual Meeting SME-AIME, Los Angeles, preprint, s. 84–114.
- GUY S., BROADBENT C.B., LAWSON G.J., JACSON J.D.J. (1983), *Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore*. Hydrometallurgy, 10, s. 243–255.
- KRUESI P.R., GOENS D.N. (1975), *Recovery of copper from its sulphide ores*. US Pat. 3 901 776.
- LANGER S.H., KAUN T.D., NAMETZ M.A. (1976), J. of Metals, July, s. 9–14.
- LANGER S.H., NAMETZ M.A., KAUN T.D., ANDERSON J.H. (1977), *The cupric chloride hydrometallurgical process for copper recovery from scrap and ore*. An International Symposium organized by Benelux Metallurgie Chloride Hydrometallurgy, Universite Libre der Bruxelles, Bruxelles, s. 13–15.

- MAJIMA H., AWAKURA Y., HIRATO T., TANAKA T. (1985), *The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulphate solutions*. Can. Metall. Q. 24, s. 283–291.
- McDONALD G.W., UDOVIC T.J., DUMESIC J.A., LANGER S.H. (1984), *Equilibria associated with cupric chloride leaching of chalcopyrite concentrates*. Hydrometallurgy, 13, s. 125–135.
- MILNER E.F.G., PETERS E., SWINKLES G.M., VIZSOLYI A.I. (1974), *Copper hydrometallurgy*. US Pat. 3 798 026.
- MITTER G.C., BOSE B.K., DIGHE S.G., GOKHALE Y.W., CHOUNDHURY B.P. (1961), *Electrowinning of copper from cuprous chloride*. J. Sci. Ind. Res., D20, s. 114–116.
- PETERS E. (1977), *Applications of Chloride Hydrometallurgy to Treatment of Sulphide Minerals*, An International Symposium organized by Benelux Metallurgie Chloride Hydrometallurgy, Universite Libre der Bruxelles, Bruxelles, 1–2.
- SOLDENHOFF K.H. (1987), *Solvent extraction of copper(II) from chloride solutions by some pyridine carboxylate esters*. Solvent Extr. Ion Exch. 5, s. 833–851.
- SZYMANOWSKI J. (1985), *Rozwój hydrometalurgii miedzi z zastosowaniem ekstrakcji*. Wykłady zaproszone dorocznego zjazdu PTChem i SITPChem., Poznań, s. 48–70.
- SZYMANOWSKI J. (1988), *Czy w przededniu hydrometalurgicznego przerobu siarczkowych rud miedzi?* Rudy Metale, 5, s. 186–189.
- SZYMANOWSKI J. (1990), *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, Poznań, PWN, ss. 304.
- SZYMANOWSKI J. (1993), *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, s. 430.
- SZYMANOWSKI J., JAKUBIAK A., COTE G., BAUER D., BEGER J. (1993), *Synthesis and extraction properties of pyridinecarboxylic acid esters*, Solvent Extraction in Process Industries, ed. D.H. Logsdail, M.J. Slater, London, Elsevier, s. 1311–1318.

Jakubiak A., Szymanowski J., (1994). The development of methods of copper extraction from chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 113–123 (Polish text)

The success of the hydrometallurgical technique using extraction of copper with hydroxyoximes in the processing of oxide ores and various wastes has induced interest in applying this technology for copper recovery from other raw materials, including sulphide ores, constituting the principal raw material for copper production.

The present study aims at demonstrating the development on applying those methods to recovery of copper from chloride solutions, which are the results of chloride leaching of various raw materials.

Jerzy CHMIEŁOWSKI*, Mieczysław PYTLAK*,
Michał CHWISTEK*, Andrzej WOŹNICA*

AKUMULACJA TORU PRZEZ SZCZEP DROŹDŹY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Wyniki badań nad akumulacją toru przez szczep drożdży *S. cerevisiae* umożliwiły ocenę mechanizmów tej akumulacji. Wykazano istotny udział sorpcji powierzchniowej i okludacji w wiązaniu toru. Sprzyjała temu łatwość hydrolizy związków toru oraz osadzanie się osadów na powierzchni komórek drożdży wykazane w obserwacjach mikroskopowoelektronowych. Osady te oraz związki toru sorbowane na powierzchni komórek ulegały odmyciu przez kwas solny lub cytrynian w próbach elucyjnych. W obecności łatwo przyswajalnych substratów cukrowych: glukozy lub fruktozy w zwiększonej akumulacji ujawniło się również wewnątrzkomórkowe nagromadzenie toru. Wykazały to badania mikroskopowoelektronowe oraz dystrybucja toru w frakcjach komórkowych drożdży. Można spodziewać się, że jeden z mechanizmów transportu i akumulacji wewnątrzkomórkowej w warunkach substratowych był związany z kompleksowaniem jonów toru przez cukry i ich pobieraniem w postaci chelatów torowo-cukrowych.

1. WSTĘP

Tor naturalny składa się głównie z jednego izotopu ^{232}Th , który daje początek torowemu szeregowi promieniotwórczemu. Izotop ten ulega przemianie, a okres jego połowicznego rozpadu wynosi $1,4 \cdot 10^{10}$ lat. Podobnie jak inne pierwiastki litofilne, jest rozpowszechniony w przyrodzie. Wskutek dużego rozproszenia tylko jego część występuje w rudach i minerałach (toryt i torianit). W złożach naturalnych towarzyszy uranowi i pierwiastkom ziem rzadkich. Otrzymuje się go z piasków monacytowych.

Tor-232 stanowi ważny surowiec do otrzymywania materiałów rozszczepialnych stosowanych w technice jądrowej. Pod działaniem neutronów ulega przemianie w ^{232}U , który łącznie z ^{235}U i ^{239}Pu służy jako paliwo jądrowe. Zainteresowanie torem wzrasta wskutek możliwości zastosowania reaktorów wyposażonych w akcelerator neutronów. W związkach chemicznych występuje głównie na +4 stopniu utlenienia. W roztworach wodnych o pH wyższym od 3,5 ulega hydrolizie i tworzy się koloidalny wodorotlenek toru ($\text{Th}(\text{OH})_4$), który wykazuje zdolność polimeryzacji.

Bioakumulacja radionuklidów, w tym toru, przez drobnoustroje (Chmielowski i in. 1993) stwarza możliwości koncentracji tych metali lub dekontaminacji środowisk skażonych.

* Katedra Biochemii i Pracownia Izotopowa, Uniwersytet Śląski, Katowice.

Znaczący wkład w wyjaśnienie mechanizmów akumulacji toru przez drobnoustroje wnieśli Tsezos i Volesky (1981 i 1982). Prowadzili oni badania nad akumulacją tego nuklidu z użyciem grzybów strzępkowych *Rhizopus arrhizus*. Stwierdzili, że w akumulacji tej zaangażowane są dwa procesy.

Pierwszy z nich – to tworzenie się koordynacyjnego wiązania między torem a azotem acetylo-glukozaminy, która jest monomerem chityny budującej ścianę komórkową grzybów. W wiązaniu toru biorą też udział grupy hydroksylowe polisacharydów ściany komórkowej, które jednak kompleksują tor w mniejszym stopniu niż azot chityny. Na podstawie obserwacji wiązania toru przez czysty preparat chityny stwierdzono, że zachodzi niestechiometryczne wiązanie tego nuklidu. Jest to spowodowane konkurencyjnością jonów H_3O^+ , które współzawodniczą z jonami toru w tworzeniu wiązań koordynacyjnych z azotem.

Proces drugi – to sorpcja toru w amorficznych strukturach chityny. Tor przy pH 4, wskutek hydrolizy, występuje w postaci cząsteczek $Th(OH)_4$, które łatwo ulegają sorpcji na powierzchni ściany komórkowej. Sorpcja produktów tej hydrolizy zachodzi na zewnętrznej części ściany komórkowej i nie jest związana z właściwym procesem wiązania toru przez chitynę.

Tor przy pH 2 występuje w roztworze w postaci jonów Th^{4+} . Obserwacje elektro-nowomikroskopowe, prowadzone w czasie badania akumulacji toru przez drobnoustroje, wykazały, że przy pH 2 zawartość tego metalu na zewnętrznej części ściany komórkowej była nieznaczna. Pojawiła się natomiast akumulacja wewnątrzkomórkowa. Jony Th^{4+} mają mały promień jonowy i mogą penetrować przez osłonę komórkową.

Obserwacje, dotyczące wiązania toru przez chitynę występującą w ścianie komórkowej grzybów, nie odnoszą się jednak do drożdży, których ściana komórkowa jest zbudowana głównie z polisacharydów: mannanu i glukanu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przebiegu akumulacji toru, dozowanego w postaci azotanu, przez szczep drożdży *Saccharomyces cerevisiae*. Interesujący problem stanowiło określenie mechanizmów akumulacji oraz lokalizacji toru w strukturach komórkowych tych drobnoustrojów. Należało zatem wykazać udział hydrolizy i procesów sorpcyjnych w powierzchniowych, peryferyjnych, warstwach otoczkowych komórek oraz możliwości wewnątrzkomórkowej akumulacji toru. Wydawało się to możliwe w obecności cukrów: glukozy i fruktozy, które mogą tworzyć związki kompleksowe z różnymi metalami i podlegają degradacji przez drożdże. Pobór tych kompleksów mógł ułatwić niespecyficzną, wewnątrzkomórkową akumulację toru.

2. MATERIAŁY I METODYKA

Badania prowadzono przy użyciu szczepu *Saccharomyces cerevisiae*. Szczep ten jest genetycznie zbliżony do szczepu dzikiego. Posiada mutację auksotroficzną dotyczącą treoniny (Putrament i Baranowska 1971). Drożdże hodowano w kolbach płaskodennych, napowietrzanych przez wytrząsanie w temperaturze 30 °C. Skład pożywek był następujący: 1 g cukru (glukozy lub fruktozy), 0,25 g peptonu, 0,25 g ekstraktu

drożdżowego, 1000 ml wody destylowanej. Oznaczanie ilościowe cukrów glukozy i fruktozy prowadzono metodą antroniową.

Biomasę drożdży oznaczano metodą ultrafiltrów membranowych. Suchą masę drożdży podawano w gramach na litr. Niewielka zawartość związków nieorganicznych pozwalała na przyjęcie wielkości suchej masy (s.m.) za wartość biomasy drożdży.

Pomiary zmian zmętnienia zawiesiny hodowlanej dostarczały informacji o szybkości namnażania się drożdży. Hodowano je w kolbach Kletta, a mętność oznaczano za pomocą przystawki nefelometrycznej TR firmy Carl-Zeiss Jena przy długości fali 550 nm. Wartość transmisji T odczytywano przy wzmocnieniu W . Wartość zmętnienia M była ilorazem wartości T/W .

W badaniach akumulacji toru pobierano zawiesinę drożdży z komory hodowlanej i odwirowywano przy 4000 g. Osad biomasy zawieszano w wodzie redestylowanej w ilości 0,5 g s.m./l i dodawano azotan toru do stężenia 0,1 mM. W przypadku akumulacji toru, w obecności substratu cukrowego, do komory inkubacyjnej wprowadzano glukozę lub fruktozę w stężeniu 1 g/l (5,5 mM). Odczyn środowiska hodowlanego korygowano do pH 5 za pomocą 0,1 N roztworów NaOH lub HCl. Dynamikę akumulacji toru przez biomasę drożdży badano w cyklach dobowych w warunkach napowietrzania przez wytrząsanie.

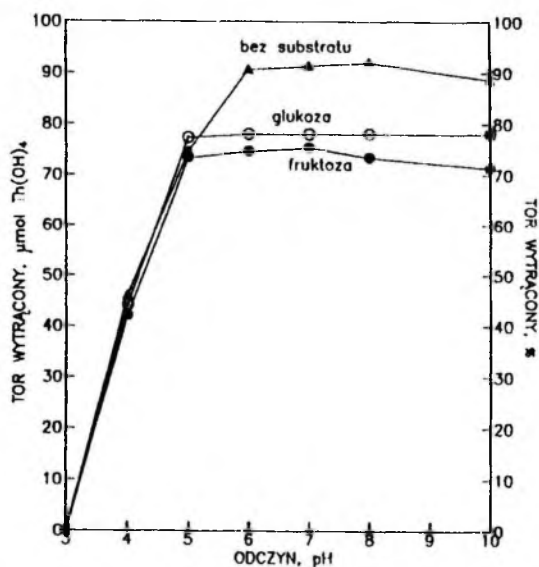
Do oznaczania toru w biomacie drożdży stosowano metodę radiometryczną. Była to modyfikacja metody oznaczania uranu opracowanej przez Chwistka i innych (1988) polegająca na pomiarze scyntytacji pochodzących od cząstek α emitowanych przez tor. Stosowano scyntylator żelujący o składzie: 667 ml toluenu, 333 ml tritonu, 5 g PPO, 0,1 g POPOP (Chandra i Appel 1978). Po określonym czasie inkubacji pobierano z komór doświadczalnych próby 20 ml zawiesiny drożdży i sączono na filtrach membranowych, osad zmywano 4 ml wody destylowanej do naczynka scyntylicyjnego i uzupełniano do objętości 10 ml scyntylatorem żelującym. Pomiar radiometryczny prowadzono z użyciem licznika scyntylicyjnego LKB 1219.

W celu zbadania rozmieszczenia toru akumulowanego w komórkach drożdży izolowano frakcje komórkowe zmodyfikowaną metodą Howella (1973). Komórki drożdży dezintegrowano homogenizatorem paluszkowym. Otrzymany homogenat poddawano serii wirowań w obecności sacharozy i CaCl_2 , w wyniku których dokonano rozdziału na frakcje jądrową i cytoplazmatyczną. W izolowanych frakcjach komórkowych drożdży oznaczano radiometrycznie zawartość toru.

Tor akumulowany w strukturach komórkowych drożdży lokalizowano z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zastosowano metodę histologiczną Glauerta (1974) z modyfikacją dotyczącą utrwalania komórek drożdży. Utrwalano je 2,5% aldehydem glutarowym w buforze kakodylowym przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Aby zapobiec odmyciu toru akumulowanego na powierzchni komórek, stosowano zatapianie w agarze. Preparaty odwadniano etanolem. Do utwardzania próbek stosowano mieszaninę żywic eponowych. Preparaty cięto z użyciem ultramikrotomu Reichart OUM-3, a uzyskane ultracienkie skrawki obserwowano w mikroskopie elektronowym JEOL-JEN 100S.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Do prawidłowej interpretacji przebiegu procesów akumulacyjnych ważne było zbadanie właściwości hydrolitycznych azotanu toru. W roztworach wodnych powyżej pH 3,6 tor ulega powolnej hydrolizie i tworzy koloidalny wodorotlenek toru mający zdolność polimeryzacji. Zbadano zatem zależność hydrolizy $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ od pH środowiska w układach bez substratu organicznego, z glukozą lub fruktozą, w których zamierzano prowadzić badania bioakumulacyjne. Stężenie toru w komorach doświadczalnych wynosiło 0,1 mM, natomiast stężenie substratów organicznych (glukozy lub fruktozy), w obecności których przeprowadzano hydrolizę, odpowiadało 1 g/l (5,5 mM). Ustalono pH środowiska w zakresie od 3 do 10 za pomocą 0,1 N roztworów NaOH lub HCl. Stwierdzono, że przy pH od 3 do 5 ilość wytrąconego wodorotlenku toru rosła do około 93% (rys. 1.). Wartość stałej tworzenia osadu $\text{Th}(\text{OH})_4$ jest wysoka i wynosi $\log K_s = 44,9$ (Inczedy 1979). W obecności glukozy lub fruktozy wytrąceniu ulegało natomiast odpowiednio 83 i 75% toru. Hamowanie hydrolizy toru w obecności cukrów mogło wskazywać, że część toru została związana w rozpuszczalnych kompleksach torowo-cukrowych.



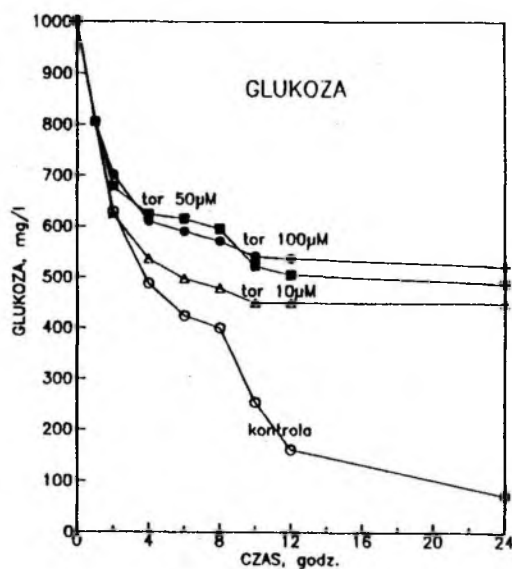
Rys. 1. Przebieg hydrolizy toru w układzie bez substratu organicznego, z glukozą lub fruktozą w zależności od pH środowiska. Stężenie toru 0,1 mM, stężenie glukozy lub fruktozy 1 g/l (5,5 mM). Metoda wirowania wytrąconych osadów

Fig. 1. Course of the thorium hydrolysis in the system without organic substrate, with glucose or fructose depending on the pH of the medium. Concentration of thorium 0.1 mM, concentration of glucose or fructose 1 g/l (5.5 mM). Method of centrifugation of precipitated deposits

Równocześnie wykreślono krzywą wzrostu badanego szczepu drożdży w zależności od pH środowiska hodowlanego w obecności glukozy lub fruktozy. Komórki drożdży wykazywały maksymalny wzrost przy pH 6. Obniżenie odczynu hodowli poniżej pH 5 powodowało dość znaczny spadek biomasy drożdży. W badaniach akumulacyjnych stosowano więc pH 5 badanych układów, gdyż poniżej tej wartości rosła wprowadzicie ilość wolnych jonów torowych, ale pogarszały się warunki wzrostowe.

Tor, jako metal ciężki, mógł wpływać toksycznie na komórki drożdży, hamując ich aktywność metaboliczną. Celowe wydawało się zatem zbadanie wpływu obecności toru

w środowisku hodowlanym na przebieg rozkładu glukozy i fruktozy. Badania te wykazały, że tor w stężeniu 0,1 mM powodował początkowe opóźnienie, a po upływie kilku godzin zahamowanie rozkładu cukrów na przykład glukozy (rys. 2.). W dalszych badaniach akumulacyjnych należało więc stosować krótki czas kontaktu komórek drożdży z torem.

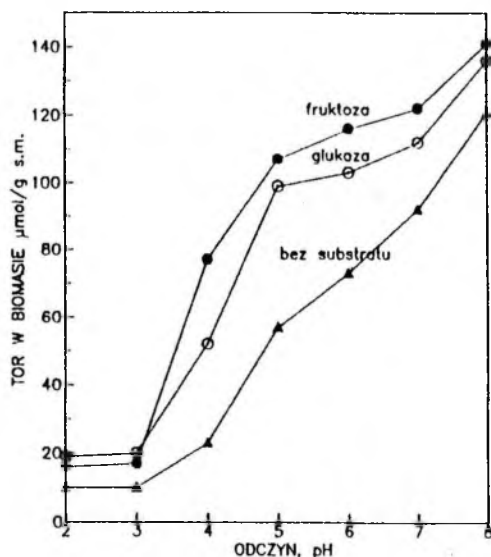


Rys. 2. Wpływ toru na rozkład glukozy przez *S. cerevisiae*. Stężenie biomasy 0,5 g/l, początkowe stężenie glukozy 1 g/l (5,5 mM), odczyn środowiska pH 5

Fig. 2. Influence of thorium on decomposition of glucose by *S. cerevisiae*. Concentration of biomass 0.5 g/l, initial concentration of glucose 1 g/l (5.5 mM), reaction of the medium pH 5

Akumulację toru przez drożdże śledzono w zakresie pH od 2 do 9 (rys. 3.). Okazało się, że przy pH 2–3 nagromadzenie toru w biomacie było nieznaczne i wynosiło od 10 do 20 $\mu\text{mol/g}$ s.m. Przy niskim pH środowiska inkubacyjnego tor występował w postaci wolnych jonów, które prawdopodobnie wykazywały niewielkie powinowactwo do ligandów ściany komórkowej drożdży. Obserwacje te były analogiczne do wyników badań nad akumulacją uranu uzyskanych przez Nakajima i in. (1979). Dalszy przebieg poboru toru różnił się jednak w sposób zasadniczy od dynamiki akumulacji uranu. Wraz ze wzrostem odczynu do pH 9 ilość toru w biomacie sukcesywnie rostała do wartości 120, 135 i 140 $\mu\text{mol/g}$ s.m. odpowiednio dla układu bezsubstratowego oraz w obecności glukozy lub fruktozy. Trudno jednak stwierdzić, czy ta ilość toru pochodziła od toru akumulowanego przez komórki drożdży, czy też była następstwem wytrącania się toru w postaci wodorotlenku wskutek hydrolizy. Możliwa była okludacja wodorotlenku toru na powierzchni komórek drożdży. Mogło także, niezależnie od biomasy, zachodzić tworzenie się aglomeratów spolimeryzowanego wodorotlenku toru. Interesujące było, że zarówno przy wysokim i niskim pH różnice między ilością toru akumulowanego w warunkach substratowych (w obecności cukrów) i bezsubstratowych były niewielkie. W środkowym natomiast zakresie badanego odczynu inkubacji ilość akumulowanego toru w obecności cukrów była znacznie większa niż w środowisku bezsubstratowym. Przy pH 5 dla warunków bezsubstratowych, z glukozą i z fruktozą wynosiła odpowiednio 57, 98, 107 $\mu\text{mol/g}$ s.m. (rys. 3.).

Ze względu na procesy zachodzące podczas akumulacji toru, do dalszych badań właściwe wydawało się przyjęcie pH 5 roztworów inkubacyjnych. Tsezos i Volesky (1982), prowadząc badania akumulacji toru przez *Rhizopus arrhizus* przy pH 2 i 5, stwierdzili większą akumulację toru przy wyższym pH, przy pH 2 natomiast znaczna ilość toru pozostawała w roztworze.



Rys. 3. Zależność akumulacji toru przez szczep *S. cerevisiae* od pH w układzie bezsubstratowym, z glukozą lub fruktozą po trzech godzinach inkubacji. Sucha masa drożdży 0,5 g/l, stężenie początkowe toru 0,1 mM, stężenie początkowe glukozy lub fruktozy 1 g/l (5,5 mM)

Fig. 3. Dependence of thorium accumulation by *S. cerevisiae* on pH in the non-substrate system, with glucose or fructose after three hours of incubation. Dry yeast mass 0.5 g/l, initial concentration of thorium 0.1 mM, initial concentration of glucose or fructose 1 g/l (5.5 mM)

Interesujące obserwacje poczynili Gadd i White (1989) śledząc przebieg akumulacji toru przez *Saccharomyces cerevisiae*, *Penicillium italicum* i *Aspergillus niger* w warunkach silnie kwaśnego odczynu środowiska (pH < 1). Obecność jonów Al^{3+} i Fe^{3+} w środowisku inkubacyjnym prowadziła do spadku akumulacji toru, jony Cu^{2+} i Mg^{2+} nie wpływały natomiast na wielkość poboru tego metalu przez badane drobnoustroje. Dodanie detergentu powodowało zwiększenie akumulacji toru. Środek wpływający na zmianę napięcia powierzchniowego powodował prawdopodobnie rozluźnienie struktury ściany komórkowej i zwiększał przepuszczalność błony dla jonów toru ulegających akumulacji wewnątrzkomórkowej.

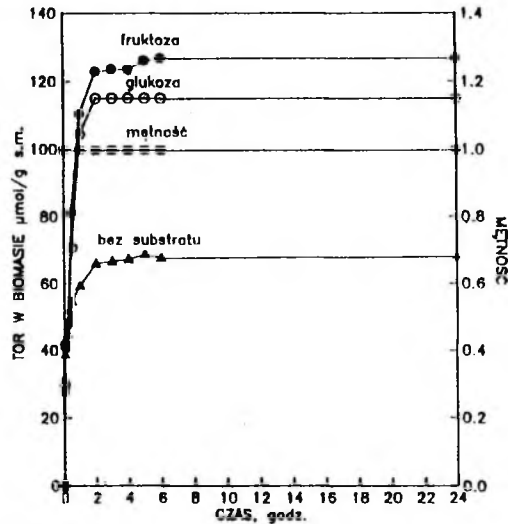
Dynamikę akumulacji toru badano w komórkach drożdży w czasie inkubacji zawiesiny 0,5 g/l biomasy w środowisku o pH 5 w warunkach napowietrzania przez wytrząsanie w temperaturze 30 °C. Początkowe stężenie azotanu toru wynosiło 0,1 mM. Badaniu poddano układ bezsubstratowy oraz zawiesinę drożdży w obecności glukozy lub fruktozy w stężeniu 1 g/l (5,5 mM) (rys. 4.). W początkowym okresie kontaktu jonów toru z komórkami drożdży poziom akumulacji tego metalu był dość znaczny i wynosił po 5 minutach około 30 µmol/g s.m. Dalszy szybki wzrost akumulacji toru w biomacie drożdży zachodził w czasie ok. 1-godzinnej inkubacji, po czym następowała powolna stabilizacja nagromadzania nuklidu.

Proces szybkiego nagromadzania toru w komórkach drożdży był związany z mechanizmem powierzchniowego, sorpcyjnego wiązania toru przez biopolimery ściany

komórkowej drożdży. Na podobny mechanizm akumulacyjny wskazuje praca Tsezosa i Voleskyego (1982) omawiająca akumulację toru przez *Rhizopus arrhizus*, w której stwierdzono, że całkowite nasycenie biomasy grzybni torem następowało w przeciągu kilku minut. Również prace Horikoshi i in. (1981) nad poborem uranu przez niektóre drobnoustroje wskazują na głównie sorpcyjny charakter tego procesu.

Rys. 4. Dynamika akumulacji toru przez *S. cerevisiae* przy pH 5, w układzie bez substratu, z glukozą lub fruktozą. Sucha masa drożdży 0,5 g/l, stężenie początkowe toru 0,1 mM, stężenie początkowe glukozy lub fruktozy 1 g/l (5,5 mM). Zmiany mętności hodowli wyznaczone w układzie z glukozą lub fruktozą

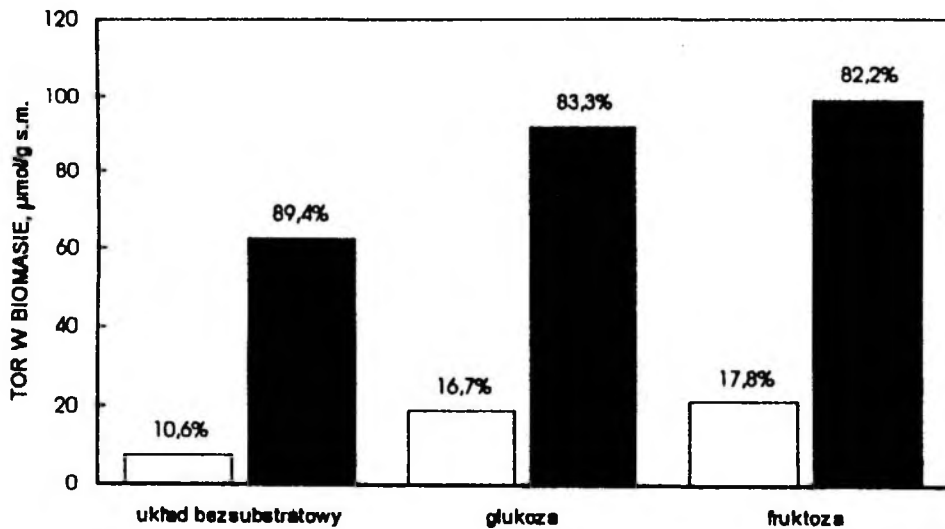
Fig. 4. Accumulation dynamics of thorium by *S. cerevisiae* at pH 5, in the system without substrate, with glucose or fructose. Dry mass of yeast 0.5 g/l, initial concentration of thorium 0.1 mM, initial concentration of glucose or fructose 1 g/l (5.5 mM). Changes in culture turbidity determined in the system with glucose or fructose



Poziom akumulacji toru przez drożdże, po trzech godzinach inkubacji w układzie bezsubstratowym, z glukozą lub fruktozą, wynosił odpowiednio 67, 115 i 123 $\mu\text{mol/g}$ s.m. co odpowiadało poborowi 33,5, 57,5 i 61,0% toru zawartego w roztworze. W przypadku obecności glukozy lub fruktozy, w środowisku inkubacyjnym obserwowano znacznie wyższy poziom nagromadzenia toru w biomacie. Wydaje się, że ten układ substratowy tworzył warunki do wystąpienia mechanizmów akumulacji niespecyficznej, w której część toru akumulowanego wewnątrzkomórkowo mogła być wnoszona w postaci kompleksu cukrowo-torowego. Na możliwość występowania takiego poboru jonów metalu wskazują prace Chmielowskiego i Kłapcińskiej (1986) oraz Kłapcińskiej i Chmielowskiego (1986). Umożliwiły one opracowanie modelu niespecyficznej akumulacji jonów metali skomplexowanych z substratem przyswajalnym przez drobnoustroje z wykorzystaniem mechanizmu transportu tego substratu (Chmielowski 1990 i 1991). Obserwacje wzrostu hodowli drożdży w czasie badania dynamiki akumulacji toru wykazywały stałość wielkości biomasy (rys. 4). Procesy akumulacyjne omawiane w niniejszej pracy, również w obecności cukrów, przebiegały w warunkach bezwzrostowych. Zwiększona akumulacja toru w tych warunkach nie była więc związana z pobieraniem tego nuklidu przez nowe komórki.

Istotne z punktu widzenia poznawczego wydawało się stwierdzenie rozmieszczenia toru w frakcjach komórkowych drożdży. W tym celu zastosowano metodę Howella (1973) polegającą na izolacji frakcji jądrowej i cytoplazmatycznej (pozajądrowej) komórek drożdży. Stwierdzono, że dystrybucja toru w tych frakcjach zależała od warunków akumulacji (rys. 5). W obecności glukozy lub fruktozy frakcja jądrowa wiązała tor

w ilości odpowiednio 19,1 oraz 22,5 $\mu\text{mol/g}$ s.m. Stanowiło to 16,7 i 17,8% ogólnej zawartości toru w biomacie drożdży. Komórki inkubowane w warunkach bezsubstratowych wykazywały obecność toru w frakcji jądrowej w ilości 7,7 $\mu\text{mol/g}$ s.m., co odpowiadało 10,6% ogólnej akumulacji tego nuklidu. Otrzymane rezultaty pozwalają stwierdzić, że tor w stosowanych warunkach 3-godzinnej inkubacji w pH 5 podlegał również poborowi wewnątrzkomórkowemu, a jego część wiązała się z chromatyną jądra komórkowego. Ilości te ulegały zwiększeniu w obecności glukozy lub fruktozy, co mogło być związane z ułatwionym niespecyficznym transportem toru w postaci kompleksów torowo-cukrowych do komórek drożdży.

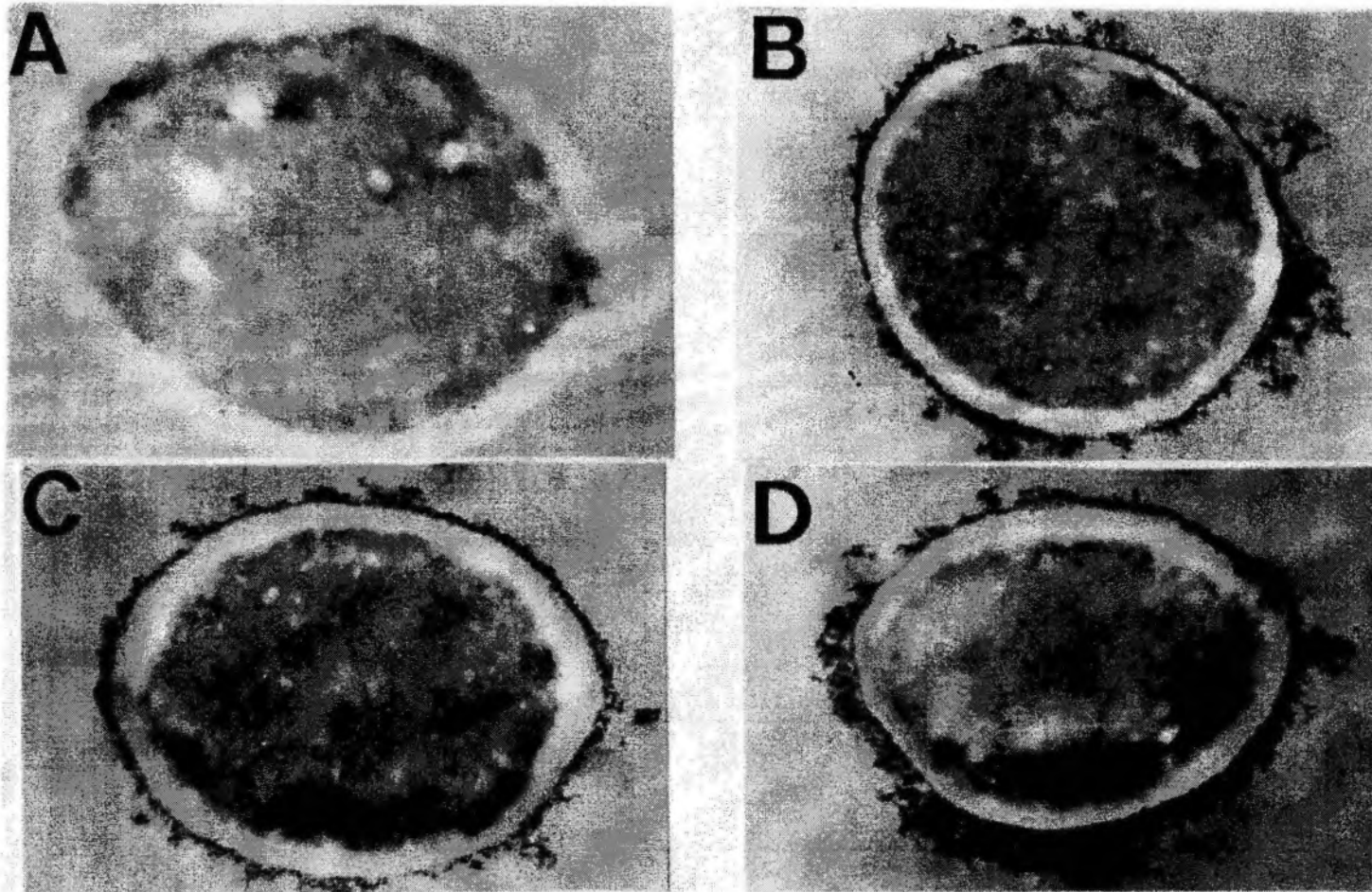


Rys. 5. Dystrybucja toru w frakcji jądrowej (A) oraz w frakcji cytoplazmatycznej (B). *S. cerevisiae* po akumulacji toru w układzie bezsubstratowym oraz w obecności glukozy lub fruktozy

Fig. 5. Distribution of thorium in nuclear fraction (A) and in the cytoplasmic fraction (B). *S. cerevisiae* after accumulation of thorium in the non-substrate system and in the presence of glucose or fructose

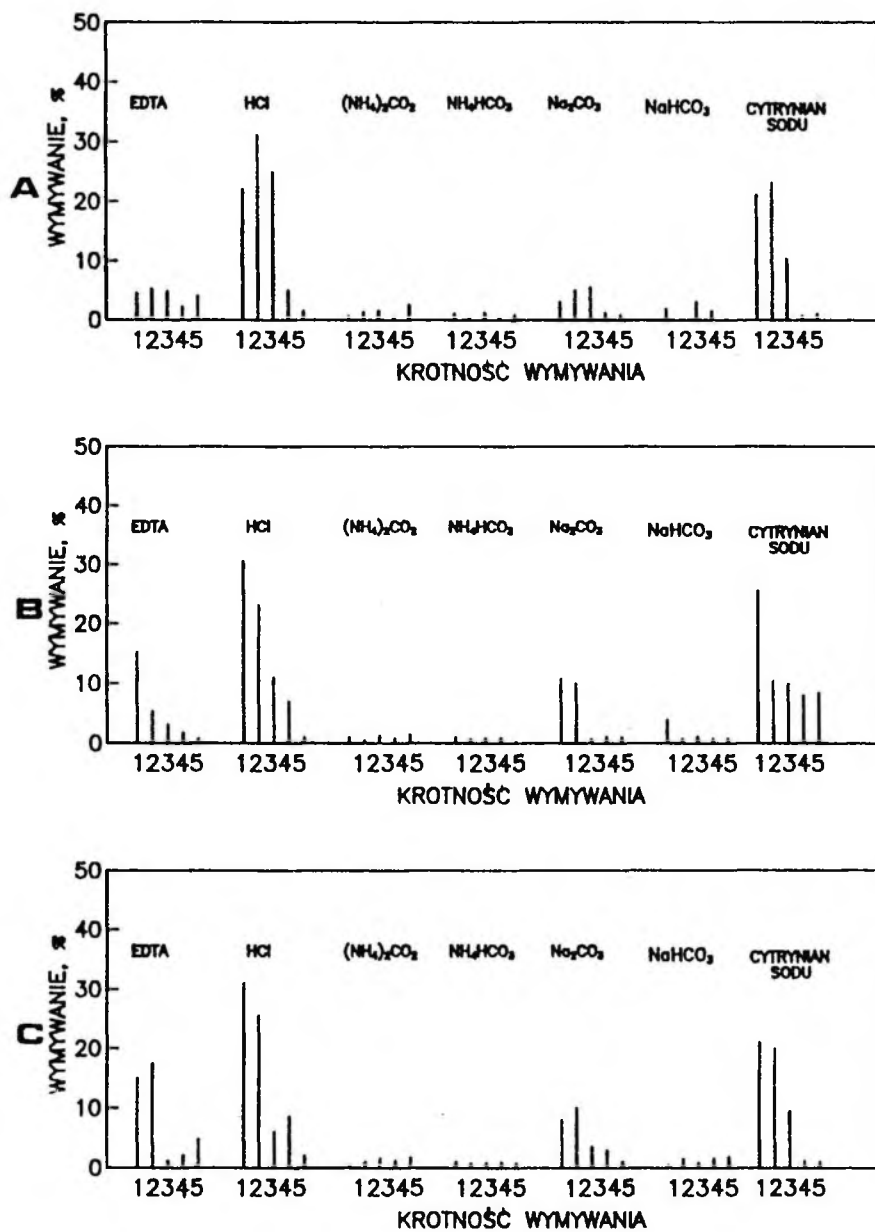
Badania lokalizacji toru w strukturach komórkowych drożdży prowadzono z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rys. 6). Wykazano wiązanie się toru głównie na powierzchni komórek oraz w osłonie komórkowej drożdży. W obecności fruktozy lub glukozy obserwowano również zwiększoną akumulację wewnątrzkomórkową tego nuklidu.

W celu wykazania złożonego charakteru mechanizmów akumulacji toru przez komórki drożdży, w warunkach bezsubstratowych i w obecności cukrów, zastosowano wmywanie nagromadzonego toru. Interesujące było również stwierdzenie możliwości odzysku toru akumulowanego przez komórki drożdży. Wymywanie toru prowadzono 10 mM roztworami EDTA, kwasu solnego, węglanu i kwaśnego węglanu amonu, węglanu i kwaśnego węglanu sodu oraz cytrynianu sodowego (rys. 7). Stosowano przy tym 5-krotne przemywanie biomasy odpowiednim roztworem wmywającym.



Rys. 6. Mikroskopia elektronowa ultracienkich skrawków komórek *S. cerevisiae*. Komórki kontrolne (A), komórki po akumulacji toru w warunkach bezsubstratowych (B) oraz w obecności glukozy (C) lub fruktozy (D). Powiększenie 16 000 ×

Fig. 6. Electron microscopy of ultrathin strips of *S. cerevisiae* cells. Control cells (A), cells after accumulation of thorium in non substrate conditions (B) and in the presence of glucose (C) or fructose (D). Magnification ×16 000



Rys. 7. Zdolność różnych roztworów do wymywania toru akumulowanego przez *S. cerevisiae* w układzie bezsubstratowym (A), z glukozą (B) lub fruktozą (C), wyrażona w procentach wymywanego toru

Fig. 7. Ability of different solutions to wash out thorium accumulated by *S. cerevisiae* in the non-substrate system (A), with glucose (B) or fructose (C), expressed in the per cent of washed out thorium

Stwierdzono, że roztwory węglanów miały słabe zdolności wymywania toru z biomasy drożdży, przeciwnie niż w przypadku wymywania uranu tworzącego rozpuszczalne kompleksy uranylu z węglanem (Horikoshi i in. 1979).

Całkowita wielkość wymywania toru (po 5-krotnej elucji) przez węglany była rzędu kilku procent, z wyjątkiem węglanu sodu, który uwalniał nieco więcej akumulowanego toru. Również niewielki procent odzysku toru uzyskiwano w przypadku stosowania EDTA jako czynnika kompleksującego. Należało spodziewać się, że jeśli tor ulegał w procesie inkubacji wytrąceniu wskutek hydrolizy i okludacji na komórkach drożdży, utrudnione było jego wiązanie przez czynniki kompleksujące. Wodorotlenek toru wytrącony podczas hydrolizy mógł także stanowić barierę utrudniającą penetrację ligandów kompleksujących do wnętrza komórki.

Lepsze rezultaty wymywania toru z biomasy drożdży udało się uzyskać po zastosowaniu roztworów wymywaczy zakwaszających. Całkowite wymycie toru roztworem cytrynianu sodu kształtowało się w granicach 60%. Najlepszy jednak efekt wymycia obserwowano po użyciu roztworu HCl, który uwalniał tor w ogólnej ilości odpowiednio 83,5, 72,7 i 72,7% dla układu bezsubstratowego, z glukozą lub fruktozą.

W procesie wymywania toru z biomasy drożdży istotne znaczenie ma odczyn roztworu wymywającego. Niskie wartości tego odczynu powodowały, że tor wytrącony w komórkach drożdży w postaci $\text{Th}(\text{OH})_4$ ulegał rozтворzeniu i przechodził w formę jonową. Na taką możliwość wskazują stałe trwałości tworzenia kompleksów toru (Sillen i in. 1971) wynoszące dla cytrynianów $\log K = 1,11$; dla HCl $\log K = 1,71$ w porównaniu ze znacznie większą wartością dla EDTA $\log K = 30,2$ (Inczedy 1979). Uzyskane wyniki pozwalają też stwierdzić, że jedynie odzysk toru z biomasy drożdży za pomocą roztworu HCl mógłby wykazywać pewien aspekt praktyczny.

Szczep *S. cerevisiae* wykazał istotny udział sorpcji powierzchniowej w wiązaniu toru oraz osadzenie się produktów hydrolizy na powierzchni komórek drożdży. Obecność łatwo przyswajalnych cukrów: glukozy i fruktozy sprzyjała akumulacji wewnątrzkomórkowej, w której mógł brać udział niespecyficzny transport toru w postaci kompleksów torowo-cukrowych.

LITERATURA

- CHANDRA P., APPEL W. (1978), *Metody badawcze stosowane w biologii molekularnej*, Warszawa, PWN.
- CHMIEŁOWSKI J., KŁAPCZIŃSKA B. (1986), *Bioaccumulation of germanium by Pseudomonas putida in the presence of two selected substrates*, Appl. Environ. Microbiol. **51**, s. 1099.
- CHMIEŁOWSKI J. (1990), *Extraction and concentration of metals by microorganisms*, Wiss. Zeitschr. THLM, **32**, s. 364.
- CHMIEŁOWSKI J. (1991), *Mechanizmy ługowania i akumulacji metali przez drobnoustroje*. Biotechnologia; **13-14**; s. 63.
- CHMIEŁOWSKI J., WOŹNICA A., PYTLAK M. (1993), *Akumulacja i ługowanie radionuklidów przez drobnoustroje*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, **27**, s. 227.
- CHWISTEK M., CHMIEŁOWSKI J., TOMZA I. (1988), *Radiometric determination of uranium accumulated in bacterial cells*. Talanta **35**, s. 227.

- GADD G.M., WHITE C. (1989), *Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass*. Biotechnol. Bioeng., **33**, s. 592.
- GLAUERT I.M. (1974), *Practical methods in electron microscopy*, Amsterdam, North-Holland.
- HORIKOSHI T., NAKIJAMA A., SAKAGUCHI T. (1979), *Uptake of uranium by Chlorella regularis*. Agric. Biol. Chem., **43**, s. 617.
- HORIKOSHI T., NAKIJAMA A., SAKAGUCHI T. (1981), *Studies on accumulation of heavy metal elements in biological systems*. XIX Accumulation of uranium by microorganisms, Appl. Microbiol. and Biotechnol., **12**, s. 90.
- HOWELL S.H. (1973), *The isolation and analysis of DNA from eucaryotic cells*, w: Nuclear techniques and approaches in developmental biology, New York, J. Willey.
- INCZEDY J. (1979), *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, Warszawa, PWN.
- KŁAPCIŃSKA B., CHMIEŁOWSKI J. (1986), *Binding of germanium to Pseudomonas putida cells*, Appl. Environ. Microbiol. **51**, s. 1144.
- NAKAJIMA A., HORIKOSHI T., SAKAGUCHI T. (1979), *Ion effects on the uptake of uranium by Chlorella regularis*, Agric. Biol. Chem., **43**, s. 625.
- PUTRAMENT A., BARANOWSKA H. (1971), *Induction of intragenic mitotic recombination in yeast by hydroxylamine and its mutagenic specificity*, Molec. Gen., **111**, s. 89.
- SILLEN L.G., MARTELL A.E. (1971), *Stability constants of metal ion complex*, London, The Chemical Society, (1964), Supplement.
- TSEZOS M., VOLESKY B. (1982), *The mechanisms of thorium biosorption by Rhizopus arrhizus*. Biotechnol. Bioeng., **24**, s. 955.
- TSEZOS M., VOLESKY B. (1981), *Biosorption of uranium and thorium*. Biotechnol. Bioeng., **23**, s. 583.

Chmielowski J., Pytlak M., Chwistek M., Woźnica A., (1994), Accumulation of thorium by yeast *Saccharomyces cerevisiae*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 28, 125–136 (Polish text)

The research on the accumulation of thorium by yeast *Saccharomyces cerevisiae* enabled the evaluation of mechanisms of this process. A significant contribution of surface sorption and occlusion phenomena into thorium binding was evidenced. This was facilitated by an aptitude of thorium compounds for hydrolysis and deposition of the precipitates at the surface of yeast cells, as it was revealed in electron-microscope observations. These precipitates as well as thorium compounds sorbed at the cell surface could be washed out by hydrochloric acid or citrate. In the presence of readily assimilated sugar substrates: glucose or fructose, an enhanced thorium uptake was observed mainly due to its intracellular accumulation. This was revealed by observations under electron microscope and in the study of thorium distribution among isolated cell fractions of yeast. It was presumed that one of the mechanisms of thorium transport and intracellular accumulation in the presence of sugar substrates consisted in chelation of thorium ions by sugars and uptake of thorium-sugar chelates by the cells.

Teresa FARBISZEWSKA*, Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**
Beata CWALINA***

WPLYW CHLOROWANIA NA WZROST MIKROORGANIZMÓW DEGRADUJĄCYCH SUBSTANCJE ROPOPOCHODNE W GRUNCIE

Zbadano wpływ podchlorynu sodu i preparatu SAVO-super, substancji używanych powszechnie do chlorowania wody, na wzrost flory bakteryjnej, stosowanej do degradacji substancji ropopochodnych. Stwierdzono, że obydwa preparaty, przy stężeniu 0,4 mg w 1 dm³, hamują wzrost testowanej flory bakteryjnej. Flora ta nie stanowi więc zagrożenia dla ujęć wodnych, gdyż ginie przy chlorowaniu wody w stacjach jej uzdatniania.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach są prowadzone badania nad możliwością usuwania odpadów przemysłowych szkodliwych dla środowiska przy współdziałaniu mikroorganizmów (Alexander 1981). Biodegradacja tych odpadów polega na wykorzystaniu systemu enzymatycznego wybranych mikroorganizmów, zdolnego do przekształcania związków organicznych w proste substancje nieszkodliwe dla środowiska, z równoczesnym wykorzystaniem zawartego w nich węgla jako źródła energii (Łabużek 1991).

Opuszczające Polskę jednostki Armii Radzieckiej pozostawiły po sobie tereny lotnisk z gruntami skażonymi substancjami ropopochodnymi. Skażenia te przekraczają kilka, a nawet kilkadziesiąt razy wszelkie dopuszczalne normy (Hac 1992). Substancje te zanieczyszczają nie tylko grunt i wody gruntowe, ale stanowią również silne zagrożenie dla ujęć wodnych. Podobnego typu skażenia występują w okolicach przepompowni, bocznic kolejowych i stacji benzynowych.

Ze względu na olbrzymie skażenie gruntów substancjami ropopochodnymi, których toksyczność zarówno dla flory, jak i organizmów ludzkich jest bardzo duża i powszechnie znana, wydaje się celowe prowadzenie ich biodetoksykacji.

Zaletami biodetoksykacji gruntów są:

- stosunkowo niskie nakłady inwestycyjne,
- przekształcanie substancji szkodliwych w substancje obojętne dla środowiska,

* Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, 45-951 Opole, ul. Oleska 48.

** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, 45-365 Opole, ul. Dmowskiego 7.

*** Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biochemii i Biofizyki, 41-200 Sosnowiec, ul. Narcyzów 1.

- możliwość prowadzenia procesu w warunkach naturalnych,
- bezpośrednio po przeprowadzeniu procesu, grunt nadaje się do ponownego użytku.

Wadą procesów biodegradacji zanieczyszczeń jest czas ich trwania, niskie nakłady inwestycyjne wydają się ją jednak w pełni rekompensować (Farbiszevska et al. 1993).

Podczas badań nad biodetoksykacją gruntów spotkano się z zarzutem, że stosowanie tej metody przyczynia się do skażenia ujęć wodnych materiałem biologicznym. Wobec tego, że mikroorganizmy wykorzystywane w procesie są zawsze autochtoniczne i nieszkodliwe dla organizmów żywych (niechorobotwórcze) (Murray 1989), postanowiono sprawdzić, jak działają na stosowaną w badaniach florę bakteryjną substancje używane do rutynowego chlorowania wody. W substancjach tych źródłem chloru jest podchloryn sodu. Zgodnie z rozporządzeniem Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej, zawartym w D.U. 35 poz. 205 z dnia 4.05.1990 r., stężenie wolnego chloru w wodzie nie może przekraczać $0,5 \text{ mg/dm}^3$. Do chlorowania wody pitnej stosuje się między innymi techniczny podchloryn sodu i preparat SAVO-super produkcji czeskiej.

Postanowiono zbadać wpływ podchlorynu sodu i preparatu SAVO-super na zahamowanie wzrostu flory bakteryjnej w hodowli mikroorganizmów, stosowanych w procesie biodegradacji substancji ropopochodnych w gruncie. Stężenie chloru w badanych hodowlach nie przekraczało $0,5 \text{ mg/dm}^3$, gdyż jest to maksymalna jego zawartość w wodzie pitnej dopuszczona przepisami MZ i OS. Wzrost mikroorganizmów określano:

- zmianami liczby mikrolitrów tlenu pobranego przez 1 ml hodowli w czasie 1 h w aparacie Warburga,
- liczbą mikroorganizmów w 1 cm^3 hodowli,
- ilość biomasy określoną w hodowli przez stężenie białka, wyrażone w mg/dm^3 .

MATERIAŁY I METODY

Badaniom poddano autochtoniczną florę bakteryjną, wyizolowaną z gruntu skażonego substancjami ropopochodnymi. Hodowlę bakterii prowadzono na pożywce o składzie:

NH_4Cl	1 g
K_2HPO_4	1 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g
substancje ropopochodne	3 g
H_2O	do 1000 ml,

do której dodano w jednej serii badań preparat SAVO-super, w drugiej techniczny podchloryn sodu, aby osiągnąć stężenie wolnego chloru w wodzie odpowiednio: $0,1 \text{ mg/cm}^3$, $0,2 \text{ mg/cm}^3$, $0,3 \text{ mg/cm}^3$, $0,4 \text{ mg/cm}^3$ i $0,5 \text{ mg/cm}^3$.

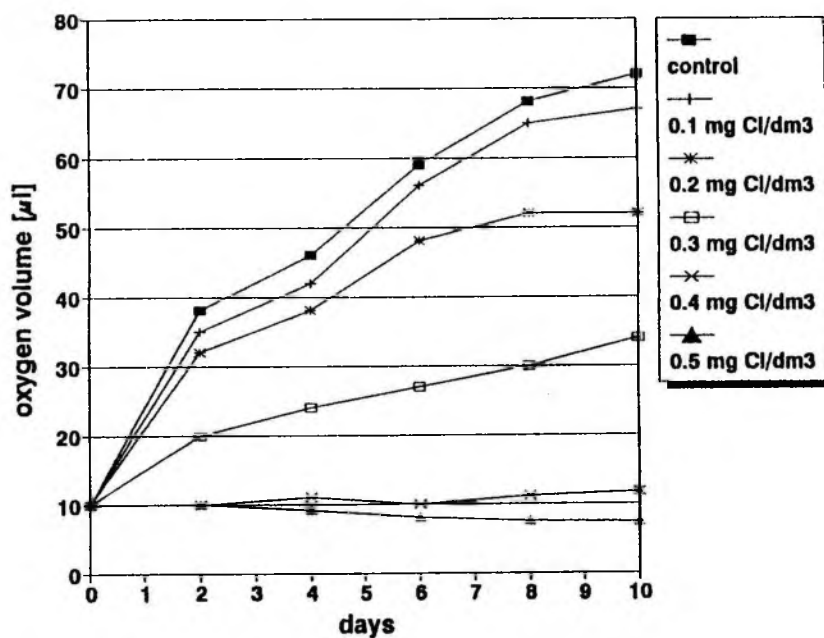
Równocześnie hodowano bakterie w układzie kontrolnym, w którym rosły one na pożywce o identycznym składzie lecz bez dodatku wolnego chloru. Wszystkie badania

prowadzono w układach potrójnych, w temperaturze 27 °C, przez 10 dni, na wstrząsarce laboratoryjnej. W czasie trwania badań, co dwa dni kontrolowano:

- zmiany liczby mikrolitrów tlenu pobranego przez 1 ml hodowli w czasie 1 h w aparacie Warburga,
- liczbę mikroorganizmów w 1 cm³ hodowli,
- ilość biomasy określoną w hodowli przez stężenie białka, wyrażone w mg/dm³.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

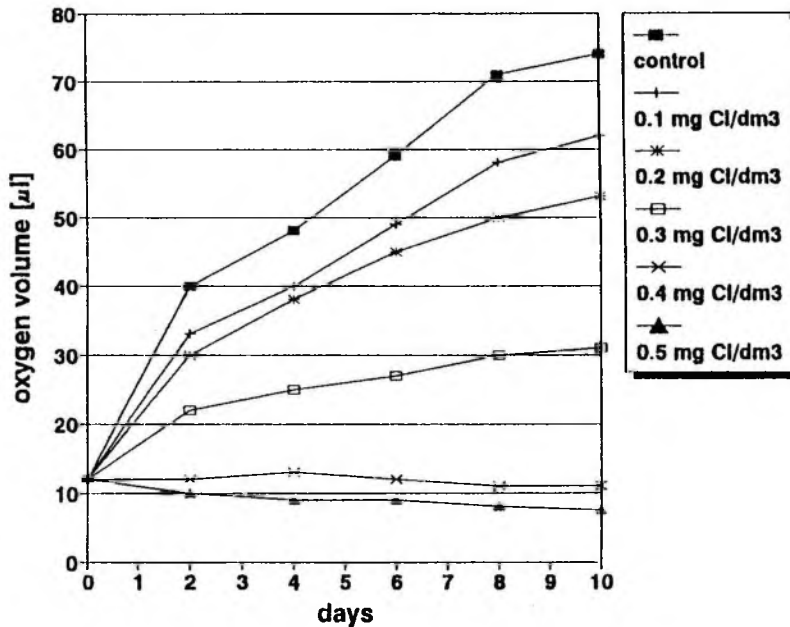
Aby ocenić wpływ chlorowania na rozwój mikroorganizmów, powodujących biodegradację substancji ropopochodnych, badano wzrost tych mikroorganizmów w zależności od zawartości wolnego chloru w hodowlach. Wzrost testowanych mikroorganizmów określano na podstawie oceny zarówno poboru tlenu przez hodowle w kolejnych dniach ich trwania, jak i ilości biomasy. Jej zmiana powinna potwierdzić wcześniejsze wyniki. Liczbę mikrolitrów tlenu pobieraną w czasie jednej godziny przez mikroorganizmy w kolejnych dniach trwania hodowli z dodatkiem podchlorynu sodu przedstawiono na rys. 1., a z dodatkiem preparatu SAVO-super na rys. 2. Przebieg krzywych na



Rys. 1. Liczba mikrolitrów tlenu pobranego przez bakterie zawarte w 1 cm³ hodowli w kolejnych dniach jej wzrostu, w zależności od stężenia w pożywce wolnego chloru dostarczonego w postaci podchlorynu sodu (NaClO)

Fig. 1. Volume of oxygen uptaken by 1 cm³ bacterial culture in successive days for different concentration of available chlorine from hypochlorite of sodium

obydwu rysunkach dowodzi, że chlorowanie wody hamuje rozwój mikroorganizmów, powodujących biodegradację substancji ropopochodnych. Obydwa stosowane źródła chloru charakteryzują się silnymi właściwościami bakteriobójczymi. Z przebiegu krzywych na rysunkach 1. i 2. wynika, że stężenie chloru w pożywce równe $0,4 \text{ mg/dm}^3$ niszczy badaną mikroflorę, a stężenie $0,3 \text{ mg/dm}^3$ jest już stężeniem silnie toksycznym dla tych mikroorganizmów.

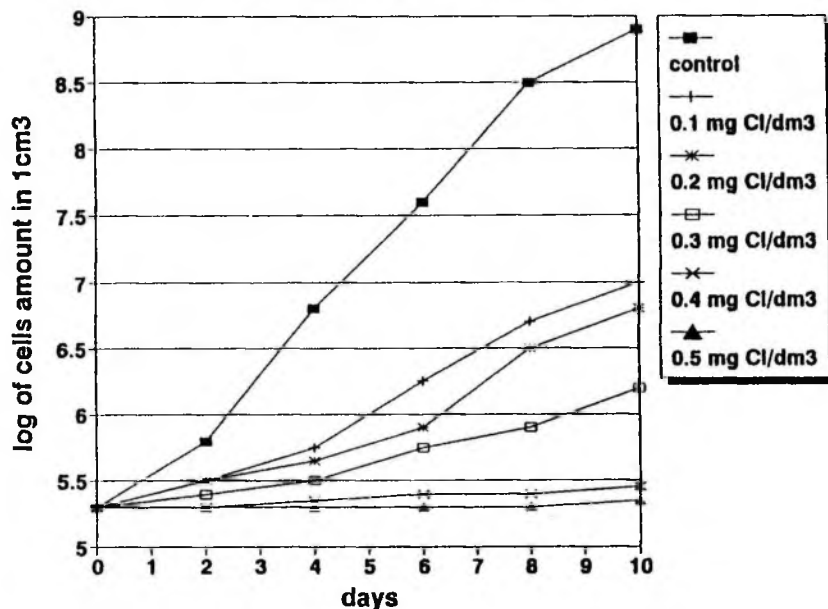


Rys. 2. Liczba mikrolitrów tlenu pobranego przez bakterie zawarte w 1 cm^3 hodowli w kolejnych dniach jej wzrostu, w zależności od stężenia w pożywce wolnego chloru dostarczonego w postaci preparatu SAVO-super

Fig. 2. Volume of oxygen uptaken by 1 cm^3 bacterial culture in successive days for different concentration of available chlorine from preparation SAVO-super

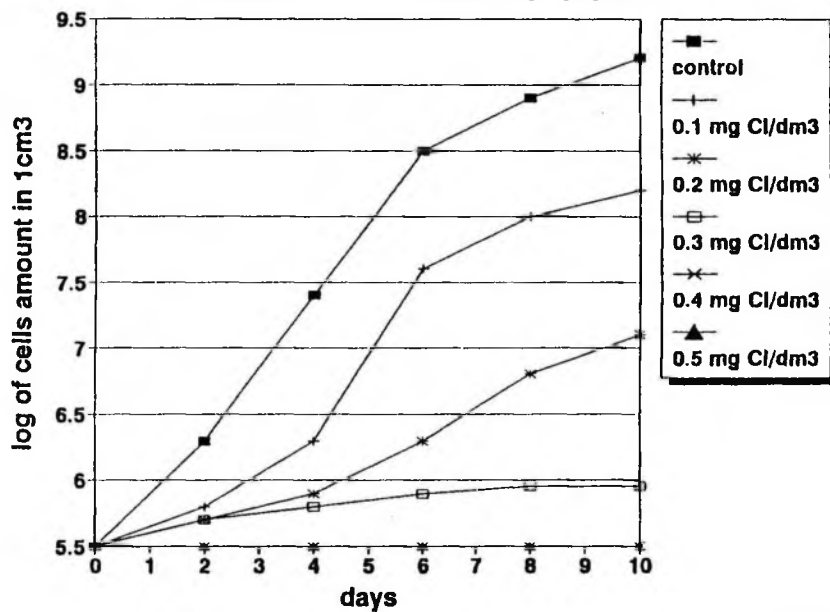
Analizę krzywych wzrostu bakterii w testowanych hodowlach przedstawiono na rys. 3. i 4. Krzywe te świadczą o tym, że gdy zawartość chloru wynosi $0,4 \text{ mg/dm}^3$, nie następuje rozwój bakterii. Ich liczba w hodowli nie wzrasta. Na podstawie porównania rys. 3. i 4. z rys. 1. i 2. można stwierdzić, że bakterie wstępnie wprowadzone są martwe, gdyż nie pobierają tlenu. Zawartość chloru $0,3 \text{ mg/dm}^3$ jest silnie bakteriobójcza dla badanych mikroorganizmów, ich przyrost po 10 dniach trwania hodowli z preparatem SAVO-super był o 75% mniejszy od przyrostu w układzie kontrolnym (rys. 3.), a w hodowli z podchlorynem sodu aż o 88% mniejszy (rys. 4.).

Pełnym potwierdzeniem powyższych wyników było oznaczenie ilości biomasy w testowanych hodowlach po 10 dniach ich trwania, którą przedstawiono na rys. 5. Wyjściowe stężenia chloru w hodowli, zarówno $0,4 \text{ mg/dm}^3$ jak i $0,5 \text{ mg/dm}^3$, są w pełni



Rys. 3. Krzywa wzrostu bakterii w testowanej hodowli w zależności od stężenia w niej wolnego chloru pochodzącego z preparatu SAVO-super

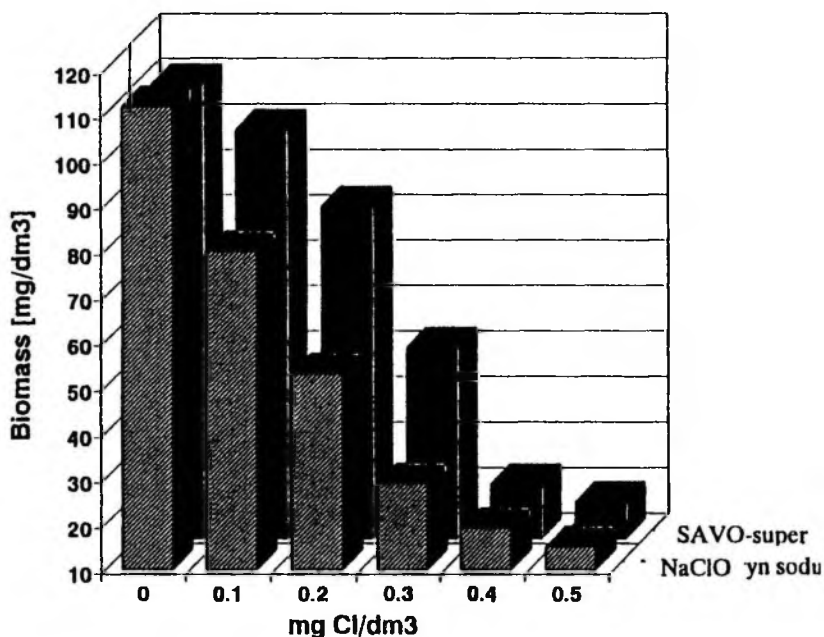
Fig. 3. Bacteria amount in test culture as function of concentration of available chlorine from SAVO-super preparation



Rys. 4. Krzywa wzrostu bakterii w testowanej hodowli w zależności od stężenia w niej wolnego chloru pochodzącego z podchlorynu sodu

Fig. 4. Bacteria amount in test culture as function of concentration of available chlorine from hypochlorite of sodium

toksyczne dla testowanych mikroorganizmów. Dodatek chloru o stężeniu $0,4 \text{ mg/dm}^3$, niezależnie od jego źródła, wstrzymuje rozwój mikroorganizmów biodegradujących substancje ropopochodne, a więc uniemożliwia dostanie się tych mikroorganizmów do ujęć wodnych. Równocześnie stężenie to jest niższe od stężenia chloru dopuszczalnego przez Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej.



Rys. 5. Ilość biomasy w 10-dniowej hodowli testowanych mikroorganizmów w zależności od stężenia wolnego chloru w pożywce

Fig. 5. Amount of biomass in test bacterial culture (after 10 days) as function of available chloride concentration in culture medium

WNIOSKI

1. Zarówno techniczny podchloryn sodu, jak i preparat SAVO-super powodują zahamowanie wzrostu flory bakteryjnej w testowanych hodowlach.
2. Dawka obydwu preparatów pozwalająca osiągnąć $0,4 \text{ mg/dm}^3$ wolnego chloru w hodowli była wystarczająca do zahamowania wzrostu flory bakteryjnej.
3. Autochtoniczna flora bakteryjna stosowana do biodegradacji substancji ropopochodnych nie stanowi zagrożenia dla ujęć wodnych, gdyż rutynowo stosowany przez stacje uzdatniania wody proces chlorowania wody powoduje niszczenie tej flory.

LITERATURA

- ALEXANDER M. (1981), *Advance in Microbial Ecology*, Science, New York, s. 132–138.
- FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J. (1993), *Biodetoksykacja gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi*, *Fiykochemiczne Problemy Mineralurgii* 27, s. 219–224.
- HAC B. (1992), *Warunki geologiczne i stopień zanieczyszczenia lotniska w Brzegu*, *Symposium Urzędu Rejonowego w Brzegu*.
- ŁABUŹEK S. (1991), *Biodegradacja struktury aromatycznej fenoli przez drobnoustroje*, *Biotechnologia* 3–4 (13–14), s. 90–101.
- MURRAY K. (1989), *Aquaculture engineering technologies for future*: *Inst.Chem.Eng. U.K., Symp. Ser. No. 111*, s. 329.

Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Cwalina B., (1994), The influence of chlorination on increase of amount of microorganisms degradating hydrocarbons in the soil, *Physico-chemical Problems of Mineral Processing*, 28, 137–143 (Polish text)

The influence of different substances used for water chlorination on the growth of bacterial flora applied to hydrocarbons degradating was investigated. It was found that concentration 0,4 mg chlorine in 1 dm³ water is bacteriostatic.

Beata CWALINA*, Lucyna BUŁAŚ*
Zofia DZIERŻEWICZ*, Teresa FARBISZEWSKA**

ŁUGOWANIE METALI Z MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH PRZEZ MIKSOTROFICZNE BAKTERIE UTLENIAJĄCE SIARKĘ I ŻELAZO

Badano proces ługowania metali z naturalnych minerałów siarczkowych oraz odpadów siarczkonośnych przy udziale miksotroficznych bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1), utleniających jony żelazawe oraz siarkę i jej związki nieorganiczne. Bioekstrakcja metali przebiegała z jednakową szybkością w obecności obu szczepów. Podczas ługowania minerałów siarczkowych badane bakterie wykazywały dużą aktywność właściwą enzymów: oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczazowej i rodanazy. Enzymy te ulegały inaktywacji podczas wzrostu mikroorganizmów w układach zawierających piryty węglowe.

1. WPROWADZENIE

Znaczna część zredukowanych związków siarki nieorganicznej ulega w środowisku naturalnym procesom utleniania zachodzącym z udziałem bakterii. Niektóre gatunki, na przykład *Thiobacillus ferrooxidans*, mogą czerpać energię potrzebną komórkom do spełnienia różnorodnych funkcji życiowych z utleniania zarówno jonów żelazawych, jak i siarki oraz jej związków mineralnych (Cobley i Cox 1983, Cwalina i Dzierżewicz 1991, Ingledew 1982, Silver 1978). Ta cecha *T. ferrooxidans*, a także ich acidofilność oraz wyjątkowa zdolność adaptacji do wysokich stężeń jonów metali w roztworze, zdecydowała o powszechnym wykorzystaniu tych mikroorganizmów w procesach bioekstrakcji metali z różnorodnych materiałów (Brierley 1978, Karawajko i in. 1989, Lundgren i Malouf 1983, Lundgren i Silver 1980).

Zdolność wykorzystywania jonów żelazawych oraz siarki i jej związków nieorganicznych jako źródła elektronów dla przeprowadzanych reakcji biochemicznych stwierdzono także u miksotroficznych bakterii, wyizolowanych w Katedrze Biochemii i Biofizyki Śląskiej A.M. z dołowych wód kopalnianych (Cwalina i in. 1987, 1993). Wyosobnione szczepy określono jako *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(11). Bakterie te nie wykazywały zdolności adaptacji do wzrastających stężeń jonów metali zawartych w pożywkach płynnych (płynach „syntetycznych”), ale tolerowały znaczne koncentracje metali uwalnianych do roztworu podczas ługowania minerałów

* Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biochemii i Biofizyki, 41-200 Sosnowiec.

** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, 45-365 Opole.

siarczkowych (Cwalina i in. 1993). Uzyskane dane sugerowały możliwość zastosowania omawianych bakterii w procesach bioekstrakcji metali z surowców siarczkonosnych.

Celem niniejszej pracy była analiza przebiegu ługowania miedzi i cynku z minerałów siarczkowych (kowelinu CuS , chalkopirytu CuFeS_2 i sfalerytu ZnS) oraz ekstrakcji wybranych metali z pirytów węglowych (odpadów siarczkonosnych) przy udziale testowanych szczepów bakterii miksotroficznych, a także ocena ich aktywności metabolicznej (na podstawie badania aktywności właściwej enzymów szlaku siarkowego) podczas tych procesów.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach stosowano miksotroficzne, Gram-dodatnie bakterie utleniające jony żelazawe oraz siarkę i jej związki nieorganiczne, określono jako *Siderocapsa* sp. 26-9(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) (Cwalina i in. 1987, 1993). Hodowle bakterii prowadzono w kolbach Erlenmeyera o poj. 250 cm^3 , zawierających 100 cm^3 pożywki płynnej Winogradzkiego (wg Standard Methods... 1955; pH 6,0). Kultury inkubowano w ciepłarniach w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$ dla *Siderocapsa* sp. oraz $50 \text{ }^\circ\text{C}$ dla *Sulfobacillus* sp. Wzrost bakterii oceniano przez bezpośrednie liczenie w komorze Bürkera (Petrycka i Mrozowska 1974).

Przebieg bioekstrakcji miedzi oraz cynku z naturalnych minerałów siarczkowych: kowelinu CuS (62,5% Cu, 33,1% S, 2,1% Fe), chalkopirytu CuFeS_2 (25,6% Cu, 27,4% Fe, 33,5% S, 10,3% SiO_2) i sfalerytu ZnS (60,7% Zn, 34,4% S, 3,8% Fe), a także bioekstrakcji wybranych metali z pirytów węglowych (zawierających m.in. 13,7% Fe, 0,2% Zn, 5,5% Al, 0,03% Ni, 0,006% Co, 27,1% S) badano w warunkach procesu stacjonarnego, w temperaturze $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (piryty węglowe ługowano także przy $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Materiały o rozdrobnieniu $< 0,3 \text{ mm}$ wprowadzono do układów ługujących w ilości 500 g na 10 dm^3 roztworu (gęstość pulpy: 5% wag./obj.). Jako płyn ługujący stosowano zmodyfikowaną pożywkę 9K wg Silvermana i Lundgrena (1959) bez jonów Fe^{2+} (substratu energetycznego dla bakterii), które zastępowano ługowanymi siarczkami. Odczyn układów ługujących doprowadzano do pH 2,8 przy użyciu 0,5 M roztworu kwasu siarkowego. Układy szczepiono aktywnymi kulturami badanych bakterii dla uzyskania ich początkowej koncentracji rzędu 10^6 komórek w 1 cm^3 płynu. Czas trwania doświadczeń wynosił 5, 10, 15, 20, 25 oraz 30 dni. Równocześnie prowadzono badania w układach kontrolnych, z tymolem jako substancją bakteriostatyczną.

Podłoża hodowlane oraz roztwory ługujące sterylizowano w autoklawie przy temperaturze $121 \text{ }^\circ\text{C}$ i ciśnieniu 150 kPa, w czasie 20 min. Materiały ługowane sterylizowano w suszarce ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) w czasie 1 h. Procedurę tę powtarzano trzykrotnie w odstępach 24-godzinnych.

Całkowite stężenia metali uwolnionych do płynów ługujących podczas analizowanych procesów oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej typ AAS-3 firmy Carl Zeiss-Jena.

Aktywności enzymów metabolizujących nieorganiczne związki siarki (oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy) u bakterii uczestniczących w

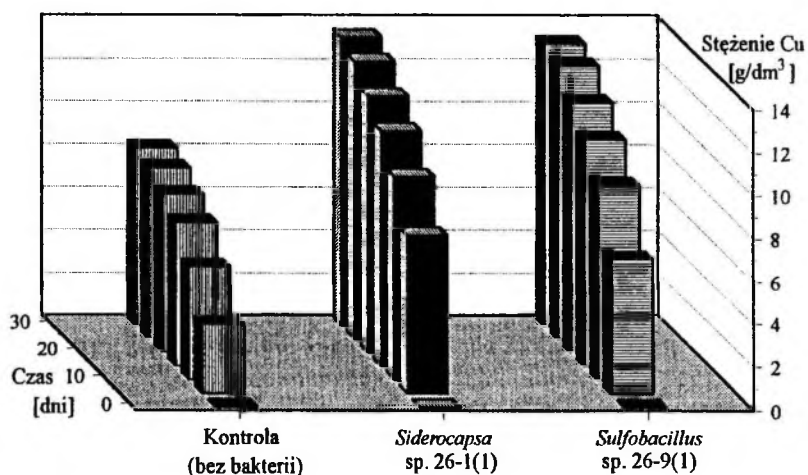
ługowaniu metali z wybranych materiałów oznaczano zgodnie z metodyką opisaną wcześniej (Cwalina i in. 1988).

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

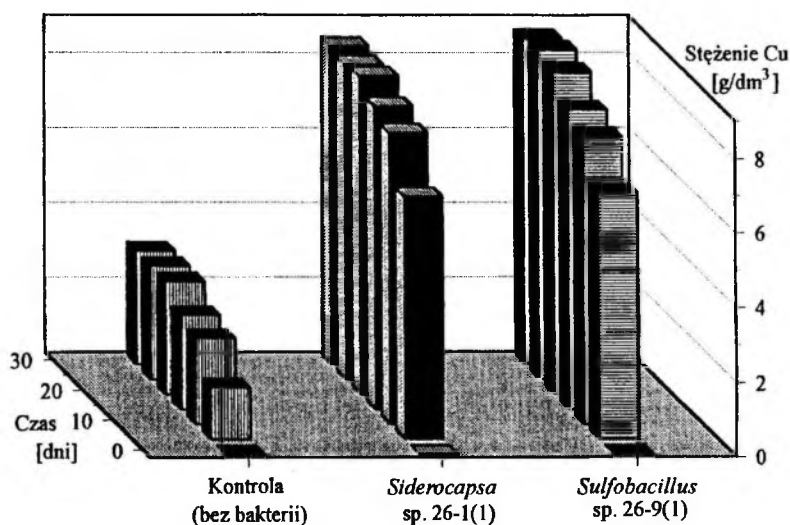
W przeciwieństwie do szczepów bakterii z gatunku *T. ferrooxidans* wykazujących zdolność adaptacji do wzrastających stężeń jonów metali wprowadzanych do pożywki, u testowanych bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) nie stwierdzono takich możliwości. Obecność jonów metali w środowisku prowadziła do supresji wzrostu bakterii (Cwalina i in. 1993). Wykazano, że jony metali nie powodowały jednak inaktywacji enzymów szlaku siarkowego (oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy), a jedynie stanowiły blokadę uniemożliwiającą wniknięcie substratów siarczkowych do wnętrza komórek obu testowanych szczepów. Próba pobudzenia oporności na jony miedzi (II) i cynku (II) u wymienionych bakterii miksotroficznych wykazała, że procesy adaptacji umożliwiały uzyskanie tej cechy tylko wówczas, gdy mikroorganizmy wzrastały w podłożu zawierającym siarczki metali (CuS , CuFeS_2 , ZnS), z których jony metali były sukcesywnie uwalniane do roztworu ługującego w wyniku ich bioekstrakcji. W tych warunkach bakterie tolerowały stężenia jonów miedzi oraz cynku dochodzące do 13 g/dm^3 oraz 19 g/dm^3 (Cwalina i in. 1993). Stężenia te były 6–9-krotnie wyższe od tolerowanych przez badane drobnoustroje, gdy do pożywki wprowadzało się metale od razu w formie jonowej. Postanowiono więc sprawdzić, w jakim tempie przebiega bioekstrakcja metali z minerałów siarczkowych oraz wybranych odpadów siarczkonośnych (pirytów węglowych) oraz jak zmienia się aktywność metaboliczna bakterii podczas tych procesów.

Na rysunkach 1–4 przedstawiono wyniki badania dynamiki ługowania miedzi z kowelinu CuS (rys. 1.) i chalkopirytu CuFeS_2 (rys. 2.), cynku ze sfalerytu ZnS (rys. 3.) oraz żelaza z piritów węglowych (rys. 4.).

Uzyskane dane wykazały, że największy wzrost stężenia metali uwalnianych do roztworu podczas analizowanych procesów ługowania następował w czasie pierwszych pięciu dni trwania tych procesów, co obserwowano zarówno w układach zawierających testowane bakterie, jak i w sterylnych układach kontrolnych. W kolejnych dniach szybkości bioekstrakcji metali malały, przy czym w układach z kowelinem (rys. 1.) oraz sfalerytem (rys. 3.) nie stwierdzono zupełnego zahamowania przebiegu procesu aż do 30. dnia jego trwania. W środowisku chalkopirytu efekt ten obserwowano od 20. dnia ługowania (rys. 2.), w środowisku piritów węglowych natomiast już od 15. dnia (rys. 4.). Dynamika zmian stężenia metali wylugowanych z wybranych materiałów w obecności testowanych bakterii miksotroficznych wykazała, że procesy prowadzone z udziałem szczepów *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) przebiegały z identycznymi szybkościami, a ich efektywność była około 1,5–5 razy większa w porównaniu z procesami prowadzonymi w sterylnych układach kontrolnych (rys. 1–4). Koncentracja miedzi w roztworach uzyskanych po 30 dniach bakteryjnego ługowania kowelinu (rys. 1.) i chalkopirytu (rys. 2.) osiągnęła poziom odpowiednio około 13 g/dm^3 oraz $8,5 \text{ g/dm}^3$. Stężenie cynku wylugowanego ze sfalerytu w takich

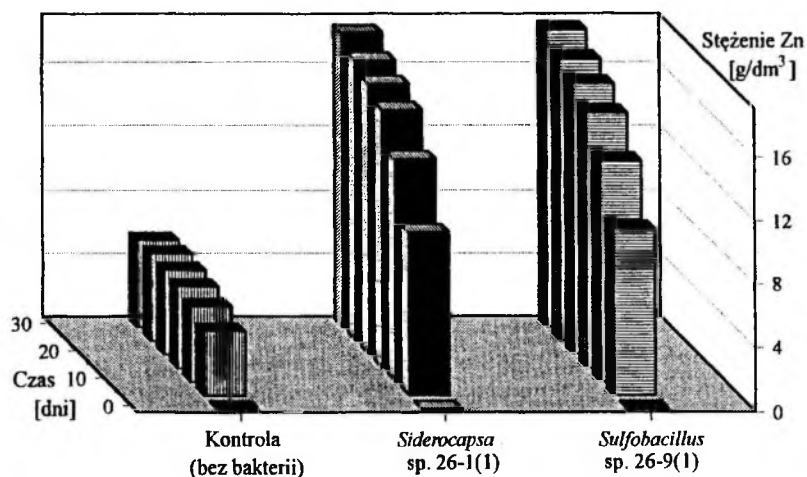


Rys. 1. Dynamika ługowania miedzi z kowelinu CuS
 Fig. 1. Dynamics of copper leaching from covellite CuS

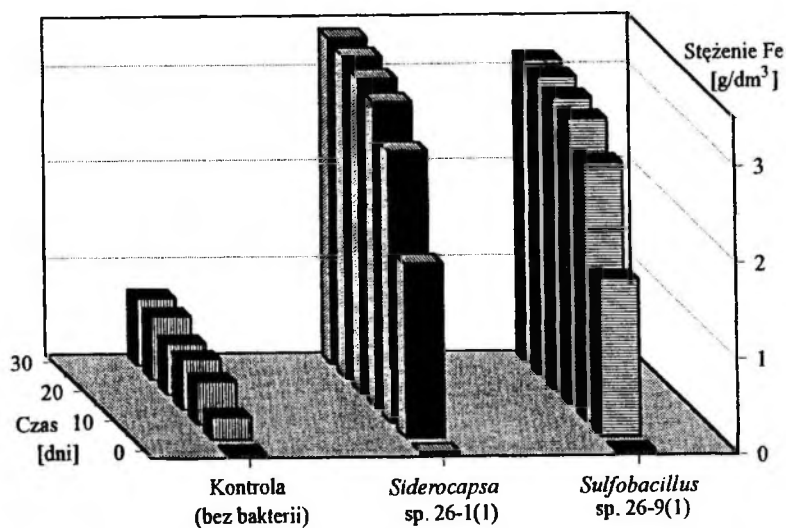


Rys. 2. Dynamika ługowania miedzi z chalkopirytu CuFeS₂
 Fig. 2. Dynamics of copper leaching from chalcopyrite CuFeS₂

samych warunkach dochodziło do 18,5 g/dm³ (rys. 3.). Stężenie żelaza w płynach po bakteryjnym ługowaniu pirytów węglowych mieściło się w zakresie 3,1–3,4 g/dm³ (rys. 4.). Wydajności bioekstrakcji metali z naturalnych minerałów siarczkowych wahały się w granicach od około 40% dla kowelinu, przez 60% dla sfalerytu do 70% dla chalkopirytu (tab. 1.). Stwierdzono także znaczne zróżnicowanie efektywności ługowania



Rys. 3. Dynamika ługowania cynku ze sfalerytu ZnS
 Fig. 3. Dynamics of zinc leaching from sphalerite ZnS



Rys. 4. Dynamika ługowania żelaza z pirytów węglowych
 Fig. 4. Dynamics of iron leaching from coal pyrites

wybranych metali (Fe, Zn, Al, Ni, Co) z pirytów węglowych: w zakresie od 7,5% dla kobaltu do 56% dla żelaza (tab. 2.). Wyniki badań, w których użyto tych odpadów jako materiału ługowanego, sugerują możliwość intensyfikacji uwalniania z nich metali dzięki podwyższeniu temperatury. W przyjętych warunkach ługowania wzrost temperatury o 10 °C (do 30 °C) powodował 6–20-krotne zwiększenie wydajności procesu (tab. 2.).

Tabela 1. Efektywność ługowania metali z minerałów siarczkowych w obecności badanych szczepów bakterii miksotroficznych
Effectivity of metals leaching from sulphide minerals in the presence of tested mixotrophic bacterial strains

Bakterie	Wyługowanie metalu, %		
	Cu/CuS	Cu/CuFeS ₂	Zn/ZnS
<i>Siderocapsa</i> sp. 26-1(1)	43,2	66,4	61,0
<i>Sulfobacillus</i> sp. 26-9(1)	42,2	67,9	61,6
Układ kontrolny, bez bakterii	27,6	23,4	18,1

CuS – kowelin; CuFeS₂ – chalkopiryt; ZnS – sfaleryt

Tabela 2. Bioekstrakcja metali z piritów węglowych w obecności wybranych szczepów bakterii miksotroficznych
Bioextraction of metals from coal pyrites in the presence of selected mixotrophic bacterial strains

Szczep bakterii	Temperatura °C	Wyługowanie metalu, %				
		Fe	Zn	Al	Ni	Co
<i>Siderocapsa</i> sp. 26-1(1)	20	50,1	8,7	15,1	25,1	8,4
	30	56,1	9,5	16,4	26,6	9,5
<i>Sulfobacillus</i> sp. 26-9(1)	20	48,0	9,1	12,5	10,6	7,5
	30	55,8	10,2	14,1	11,8	9,1
Układ kontrolny bez bakterii	20	8,7	3,1	5,3	1,3	0
	30	8,9	3,3	5,7	1,8	0

Tabela 3. Aktywność enzymów siarczkowych u miksotroficznych bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) podczas ługowania siarczkowych minerałów miedzi i cynku
Sulphur enzymes activity in mixotrophic bacteria *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) during leaching of copper and zinc sulphide minerals

Minerał siarczkowy	Szczep bakterii	Aktywność właściwa, nMol/min/mg białka		
		oksydaza siarczynowa	oksydaza tiosiarczynowa	rodanaza
Kowelin CuS	26-1(1)	377 ±30	4,0 ±0,3	143 ±14
	26-9(1)	313 ±30	3,5 ±0,3	130 ±12
Chalkopiryt CuFeS ₂	26-1(1)	384 ±33	4,2 ±0,4	142 ±13
	26-9(1)	320 ±25	3,5 ±0,4	135 ±14
Sfaleryt ZnS	26-1(1)	380 ±32	4,0 ±0,4	140 ±14
	26-9(1)	310 ±24	3,5 ±0,3	128 ±12
Piryty węglowe	26-1(1)	345 ±30	1,6 ±0,2	126 ±12
	26-9(1)	282 ±23	1,2 ±0,1	114 ±10

W tabeli 3. przedstawiono wyniki badań aktywności właściwej enzymów: oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy, uczestniczących w metabolizmie nieorganicznych substratów siarczkowych u testowanych bakterii podczas procesów ługowania wybranych materiałów siarczkonośnych. Stwierdzono, że badane szczepy nie

wykazywały spadku aktywności właściwej enzymów siarkowych pomimo obecności wysokich stężeń jonów miedzi lub cynku w roztworach po ługowaniu minerałów siarczkowych. Inaktywację tych enzymów obserwowano natomiast u bakterii podczas ługowania pirytów węglowych. Efekt ten potwierdza wyjątkową toksyczność składników kumulujących się w płynie ługującym w rezultacie roztwarzania badanych odpadów (Cwalina i in. 1987, 1992).

4. WNIOSKI

1. Miksotroficzne szczepy bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) powodowały około 1,5–5-krotne zwiększenie efektywności ługowania metali z wybranych materiałów siarczkonośnych w porównaniu z procesami prowadzonymi w sterylnych układach kontrolnych.

2. Szybkości procesów bioekstrakcji metali w obecności testowanych szczepów były takie same.

3. Szczepy *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 29-9(1) wykazywały dużą aktywność właściwą enzymów: oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy, uczestniczących w metabolizmie nieorganicznych substratów siarkowych u testowanych bakterii.

4. Badane szczepy nie wykazywały zmniejszenia aktywności właściwej enzymów szlaku siarkowego pomimo obecności wysokich stężeń jonów miedzi lub cynku w roztworach po ługowaniu minerałów siarczkowych.

5. U bakterii uczestniczących w procesie ługowania pirytów węglowych stwierdzono inaktywację enzymów szlaku siarkowego.

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną

LITERATURA

- BRIERLEY C.L. (1978), *Bacterial leaching*, CRC Crit. Rev. Microbiol. 6, s. 207–262.
- COBLEY J.C., COX J.C. (1983), *Energy conservation in acidophilic bacteria*, Microbiol. Rev. 47, s. 579–595.
- CWALINA B., DZIERŻEWICZ Z. (1991), *Adaptation dependent metabolic activity of bacteria Thiobacillus ferrooxidans*, Acta Biologica Cracoviensia 33, s. 1–11.
- CWALINA B., DZIERŻEWICZ Z., FARBISZEWSKA T., BUŁAŚ L. (1993), *Strategie przeżycia niektórych bakterii i ich przydatność w biohydrometalurgii*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 27, s. 205–218.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T., DZIERŻEWICZ Z. (1992), *The influence of bacteria and particle size of coal pyrites on the yield of metals bioextraction*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 25, s. 83–90.
- CWALINA B., WĘGLARZ L., DZIERŻEWICZ Z., WILCZOK T. (1988), *Dependence of effectiveness of leaching of metallic sulphides on enzymes involved in inorganic sulphur metabolism in Thiobacillus ferrooxidans*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 28, s. 100–102.

- CWALINA B., WILCZOK T., DZIERŻEWICZ Z., ZAWADA Z., PORĘBSKA M. (1987), *Wykorzystanie miksotroficznych bakterii żelazowych oraz ich populacji mieszanych z bakteriami rodzaju Thiobacillus w procesach biologicznego utleniania nieorganicznych związków siarki*, II etap CPBP 04.02., temat 2.7. (Sprawozdanie), Sosnowiec.
- INGLEDEW W.J. (1982), *Thiobacillus ferrooxidans. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph*, Biochim. Biophys. Acta 683, s. 89–117.
- KARAWAJKO G.I., AGATE A., GRUDEW S., AWAKJAN Z.A. (1989), (eds), *Biogeochemologia metali, Praktyczny podręcznik* (ros.), Moskwa, UNEP.
- LUNDGREN D.G., MALOUF E.E. (1983), *Microbial extraction and concentration of metals*, Advances in Biotechnological Processes 1, s. 223–249.
- LUNDGREN D.G., SILVER M. (1980), *Ore leaching by bacteria*, Ann. Rev. Microbiol. 34, s. 263–283.
- PETRYCKA M., MROZOWSKA J. (1974), *Ćwiczenia z mikrobiologii sanitarnej*, Gliwice, Politechnika Śląska.
- SILVER M. (1978), *Metabolic mechanisms of iron-oxidizing Thiobacilli*, w: Murr L., Torma A., Brierty J. (eds), *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Acad. Press., New York.
- SILVERMAN M.P., LUNDGREN D.G. (1959), *Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields*, J. Bacteriol. 77, s. 642–647.
- Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes. Nuisance Bacteria. Iron Bacteria. Sulfur Bacteria*, (1955), New York, American Public Health Association, Inc.

Cwalina B., Bulaś L., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T., (1994), Leaching of metals from sulphide minerals by mixotrophic sulphur- and iron-oxidizing bacteria, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 145–152 (Polish text)

The leaching of metals from natural sulphide minerals as well as from pyriteferous wastes by mixotrophic bacteria *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1), was investigated. These bacteria can oxidize ferrous ion, sulphur and inorganic sulphur compounds. The rates of metals bioextraction were identical in the presence of both examined strains. The high specific activities of enzymes: sulphite oxidase, thiosulphate oxidase and rhodanese, were demonstrated in bacteria during the leaching of sulphide minerals. Inactivation of these enzymes was observed during the growth of microorganisms in systems containing coal pyrites.

Andrzej JAROSIŃSKI*

CORRELATION BETWEEN SPECIFIC SURFACE AREA OF ANHYDRITE OBTAINED FROM PHOSPHOGYPSUM AND MECHANICAL PROPERTIES OF ANHYDRITE CEMENT

The study has been conducted in order to determine the influence of specific surface area of anhydrite produced from phosphogypsum by recrystallization in aqueous sulphuric acid as well as conditions of material storage on the mechanical strength of hardened anhydrite cement. Portland cement 35 and potassium sulphate were used as accelerators of setting and hardening process. The research confirmed that the hardening process and mechanical properties of the cement discussed are strongly connected with specific surface area and storage conditions. However the usage of mechanical activation of the anhydrite cement is limited.

1. INTRODUCTION

As the production of wet-process phosphoric acid increases, the problem of phosphogypsum utilization becomes increasingly urgent. Jarosiński and Mazanek (1993), and Osiecka (1980) have described practical conditions for application of phosphogypsum and current trends of its utilization in Poland, as well as complex processing of apatite phosphogypsum, including recovery of rare earths, phosphorus compounds and other compounds with simultaneous utilization of anhydrite (Jarosiński et al. 1993). Anhydrite from phosphogypsum does not combine with water similarly to the gypsum anhydrite. The setting and hardening processes of anhydrite are connected with solubility of metastable phase of anhydrite and crystallization of thermodynamically stable phase under process conditions of dihydrate from its supersaturated solution. A small extent of supersaturation of anhydrite towards dihydrate and low rate of dissolving result in the insignificant rate of recrystallization of CaSO_4 to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Several equations describe the rate of solubility. In general, solubility of anhydrite in water can be expressed by the equation

$$\frac{d\left(\frac{m}{V}\right)}{dt} = \frac{kF}{V} (c_o - c_t)$$

where: m – weight of anhydrite, V – make up water volume, k – rate constant, F – average surface area of grains, c_o – concentration of calcium sulphate in the saturated solution, c_t – concentration of calcium at time t , t – time.

* Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Technical University of Cracow, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24, Poland.

During the dissolution the diameter of grains, total surface area and driving force of process decrease.

From the above equation it can be supposed that setting and hardening of anhydrite depend on the kind of anhydrite, size distribution (surface area), homogeneity of grains and their surface, amount of make up water, and others.

Apart from mechanical activation, hydration of anhydrite can be accelerated by addition of suitable accelerators, which influence the anhydrite solubility as well as supersaturation degree, which make easier the formation of nuclides of a new phase, decrease the rate of water evaporation, and allow achieving desired properties of anhydrite cement. No sufficient data are available to explain the exact behaviour of accelerators on setting and strength development of anhydrite cement. Therefore, the choice of an accelerator is usually made on the experimental basis. The derivation of anhydrite raw material as well as the way of production of anhydrite cement essentially influence the quality of the final product. Singh et al. (1981), Winkler (1985), Riedel et al. (1989) presented the effect of various accelerators on the course of the hardening process. Moreover, the conditions of material storage (Wagner et al. 1985, Gustaw et al. 1990) as well as the type and amount of impurities included in the anhydrite influence the mechanical properties of anhydrite cement.

A correlation between specific surface area of anhydrite obtained from phosphogypsum by recrystallization in aqueous sulphuric acid and mechanical properties of anhydrite cement have been reported and discussed in this paper.

2. EXPERIMENTAL

1. Obtaining of anhydrite

To produce anhydrite cement, an apatite phosphogypsum sample was treated twice with sulphuric acid solutions under conditions described earlier (Jarosiński et al. 1989), except that washing was done on a laboratory scale. The chemical analysis of initial material and resultant anhydrite are presented in table 1. X-ray analysis of this sample showed only the anhydrite phase. Content of the impurities in this anhydrite was lower than the standard limits.

2. Accelerators

Portland cement 35 and potassium sulphate were used as accelerators. Chemical composition of the cement is given in table 2, while its phase composition is given in table 3. Microscopic examination showed that alite phase was observed mainly in grains of diameter less 90 μm . Belite grains created agglomerates of size from 20 to 50 μm .

Both free lime in the form of individual grains and small agglomerates were identified in the tested sample. The size of lime grains amounted to 30 μm . Filling substance was aluminat and ferrite phase (table 3).

Table 1. Chemical composition of initial apatite phosphogypsum and resultant anhydrite

Component	Phosphogypsum	Anhydrite
	% by weight	
CaO	32.10	37.60
SO ₃	46.20	55.90
SiO ₂	0.70	0.82
Fe ₂ O ₃	0.06	0.00
Al ₂ O ₃	0.25	0.28
F	0.29	0.01
Na ₂ O	0.23	0.00
K ₂ O	0.09	0.00
P ₂ O ₅	1.60	0.00
Ln ₂ O ₃	0.60	0.39
CaSO ₄ · 2H ₂ O	91.02	0.00
H ₂ O	21.41	-

Table 2. Chemical composition of Portland cement 35

Component	Content
CaO	65.5
SiO ₂	22.2
Fe ₂ O ₃	3.3
Al ₂ O ₃	4.6
MgO	1.7
SO ₃	0.7
Na ₂ O	0.13
K ₂ O	0.90
Loss by roasting at 1100 °C	0.90

Table 3. Phase composition and modulus of Portland cement 35

Component	Content, %	
	calculated	tested
C ₃ S	56.6	69.0
C ₂ S	21.0	14.3
C ₃ A	6.6	7.0
C ₄ AF	10.0	9.0
CaSO ₄	1.2	-
MN = 0.90, MK = 2.81, MG = 1.39		

3. Preparing of anhydrite paste

The test samples were prepared with 3% and 5% of Portland cement and with 1% K₂SO₄. The anhydrite (from apatite phosphogypsum) was ground in laboratory mill to

specific surface area of $350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ according to Blaine. In the final stage of grinding, designed amounts of Portland cement were added and then the mixture was ground down to desired specific surface area. Test were carried out with samples of surface area equal to 390, 400, and $425 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. In all experiments the ratio of make up water to anhydrite was equal to 0.23. The beams of anhydrite cement containing various accelerators upon dimensions were cured for different periods in the moisturing chamber or under dry-air conditions at humidity from 50 to 90%. Thereafter, samples were dried at 42°C and tested for compressive and bending strengths.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results of the strength tests of hardened anhydrite cement are given in table 4. Degree of fineness expressed by specific surface area essentially influences the change of strength. Increase in specific surface area to $425 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ of anhydrite cement obtained from phosphogypsum gives an increase in compressive strength as well as in bending strength.

Table 4. The mechanical properties of the tested anhydrite cement

C. of S.S.	S.S.A. $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	Type of A	W/A	R_c after days MPa			R_z MPa
				3	7	28	
P.S.	390	3% cement 35	0.23	1.0	4.5	18.6	4.6
W	390		0.23	3.8	5.8	29.7	12.8
P.S.	400		0.23	1.4	4.6	18.9	6.0
W	400		0.23	3.9	6.3	31.8	14.0
P.S.	425		0.23	3.8	7.6	31.3	5.6
W	425		0.23	7.2	4.8	56.3	16.8
P.S.	390	5% cement 35	0.23	1.1	4.5	19.0	5.8
W	390		0.23	3.9	6.0	30.4	14.1
P.S.	400		0.23	1.6	4.7	20.1	6.4
W	400		0.23	4.0	6.7	33.9	15.6
P.S.	425		0.23	4.1	6.8	32.4	9.4
W	425		0.23	7.5	15.6	58.6	20.6
P.S.	390	1% K_2SO_4	0.23	5.0		40.5	7.7
P.S.	400		0.23	5.4		43.7	8.1
P.S.	680		0.23	3.3		24.3	7.2

C. of S.S. – conditions of sample storage, S.S.A. – specific surface area, type of A. – type of accelerator, W/A – ratio of water to anhydrite, R_c – compressive strength of hardened anhydrite cement, R_z – bending strength of hardened anhydrite cement after 28 days, P.S. – dry-air conditions, W – humidity 98%

Anhydrite cement containing 1% K_2SO_4 and of specific surface $680 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ has lower compressive strength versus the maximum value obtained for $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. The setting time and hardening process of anhydrite are governed by its hydration and recrystallization. Total hydration rate is limited by the slowest process, namely, the

dissolution of anhydrite. At specific surface area of $680 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ the rate of dissolution of the anhydrite is certainly higher than the rate of crystallization which influences its mechanical properties. The results indicate that the mechanical activation has a limited practical use. From the above data it is evident that compressive strength of anhydrite after 28 days of curing confirms the minimum specified value of 17.5 MPa given in ASTM designation C 61-50 (1964). Data on the effect of Portland cement addition on the strength indicates that anhydrite cement paste with 5% of this accelerator reaches higher strength than this paste with 3% of Portland cement, regardless of storage conditions.

Hardening of anhydrite cement in the air proceeds slower than in humid conditions, hence the increase in strength of tested material appears after 3, 7 and 28 days of hardening of the anhydrite paste.

6. CONCLUSIONS

1. Increase of specific surface area of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum leads to the increase in the stiffened paste. Distinct effect appears for specific surface area of $425 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

2. Addition of Portland cement to anhydrite brings about an increase in mechanical properties of anhydrite cement not depending on conditions of tested material storage. Maximal compressive strength of anhydrite cement was reached for Portland cement addition equal to 5%.

3. Increasing of specific surface area has a limited practical meaning since the decrease of the strength of tested material is observed for $680 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ of specific surface area.

4. Tests confirmed the practical usefulness of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum.

REFERENCES

- GUSTAW K. i in. (1990), *Wpływ aktywatora cementowego na przebieg hydratacji mączki anhydrytowej*, Cement Wapno Gips, 3, s. 45–50.
- JAROSIŃSKI A. i in. (1989), *Utilization of Kola phosphogypsum after rare earth recovery*, Phosphorus & Potassium, 164, s. 24–28.
- JAROSIŃSKI A., MAZANEK Cz. (1993), *Sposoby rozwiązania problemu fosfogipsu w świecie*, Szkło Ceramika, 1, s. 9–13.
- JAROSIŃSKI A., MAZANEK Cz. (1993), *Zagospodarowanie fosfogipsu w Polsce*, Szkło Ceramika, 2, s. 13–18.
- JAROSIŃSKI A., KOWALCZYK J., MAZANEK Cz. (1993), *Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths*, J. Alloys Comp., 200 s. 147–150.
- OSIECKA E. (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*, Warszawa, Arkady.

- RIEDEL W., BLÖMBERG R., GOHRING Ch. (1989), *Einfluss von Anregen auf die Eigenschaften eines synthetischen Anhydritbinder aus Fluoroanhydrit*, Baustoffindustrie, 2, s. 62–66.
- SINGH M., REHSI S.S., TANEJA C.A., *Einwicklung eines Phosphatgips-Anhydrits*, Zement-Kalk-Gips, 11, s. 595–598.
- WAGNER J.P., WINKLER K.G. (1985), *Beständigkeit von Anhydritbaustoffen in feuchter Atmosphäre*, Baustoffindustrie, 3, s. 83–84.
- WINKLER K.G. (1985), *Der Baustoff Anhydrit – Erhärtung und Eigenschaften*, Internationale und Silikattagung, Weimar, Tagungsbericht Sektion, 1, s. 193.

Jarosiński A., Wpływ powierzchni właściwej anhydrytu otrzymanego z fosfogipsu poapatytowego na właściwości mechaniczne cementu anhydrytowego, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 153–158 (English text)

Określono wpływ powierzchni właściwej anhydrytu, otrzymanego z fosfogipsu poapatytowego przez jego rekrytalizację w roztworze kwasu siarkowego, oraz warunków sezonowania próbek na wytrzymałość mechaniczną tężącego cementu anhydrytowego. Jako aktywatora użyto cementu portlandzkiego 35 oraz siarczanu potasu. Badania potwierdziły, że proces twardnienia i właściwości mechaniczne omawianego cementu są silnie związane z powierzchnią właściwą i warunkami sezonowania. Stosowanie aktywacji mechanicznej cementu anhydrytowego jest jednak ograniczone.

Jerzy KOWALCZYK*

WPLYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES KWAŚNEGO ŁUGOWANIA FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Zbadano wpływ ultradźwięków na wzrost efektywności procesu ługowania fosfogipsu poapatytowego roztworami kwasu siarkowego. Mieszanie ultradźwiękowe prócz rozdrabniania fazy stałej powoduje wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej. Powoduje to wzrost szybkości uwadniania półwodnego fosfogipsu do dwuwodnego siarczanu wapnia ale jednocześnie zmniejsza rozpuszczalność siarczanów ziem rzadkich w roztworze ługującym. Najlepsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu „aktywacji”, poprzez krótkie (5–10-minutowe) użycie ultradźwięków na początku procesu ługowania.

Koncentrat apatytowy (z półwyspu Kola) jest przetwarzany na kwas fosforowy i jego związki, między innymi w zakładach chemicznych w Wizowie, tzw. metodą półwodzianową. Powstający przy tym odpad, tzw. fosfogips poapatytowy, jest częściowo uwodnionym siarczanem wapnia zawierającym domieszki (kwas siarkowy i fosforowy, siarczany i fosforany pierwiastków ziem rzadkich) uniemożliwiające jego bezpośrednie zastosowanie do produkcji gipsu budowlanego (Osiecka 1980, Kijkowska 1988).

Ze względu na szkodliwość ekologiczną hałd fosfogipsu wielokrotnie podejmowano próby ich utylizacji i wytworzenia czystego dwuwodnego siarczanu wapnia (i jego dalszej przeróbki na gips budowlany) oraz odzysku pierwiastków ziem rzadkich (Kijkowska 1988, Jarosiński 1989). Oczyszczony przez ługowanie roztworem kwasu siarkowego fosfogips można stosować do produkcji gipsu budowlanego, gdy zawartość fosforanów i pierwiastków ziem rzadkich zostanie obniżona do określonego poziomu (Osiecka 1980). Najlepsze oddzielenie domieszek uzyskuje się przez ługowanie „świeżego” (półwodnego) fosfogipsu poapatytowego roztworami kwasu siarkowego (5–15%) w temperaturach pokojowych lub niższych (Jarosiński 1989, Kowalczyk 1992). Opisy zastosowania ultradźwięków w procesach ługowania lub innych procesach hydrometalurgicznych są bardzo nieliczne.

Celem tej pracy było określenie wpływu ultradźwięków na przebieg procesu kwaśnego ługowania fosfogipsu poapatytowego kwasem siarkowym. Dotyczy to zwłaszcza jednocześnie przebiegających procesów uwadniania półwodnego siarczanu wapnia (podstawowego składnika „świeżego” fosfogipsu z ZCh „Wizów”) do dwuwodnego siarczanu wapnia oraz wylugowania domieszek, w szczególności pierwiastków ziem rzadkich.

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

1. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto „świeżego”, tj. półwodnego, fosfogipsu poapatytowego, pobranego z taśmociągu (w ZCh „Wizów”) odprowadzającego ten odpad na halę. Pobrany fosfogips przemyto dwukrotnie alkoholem izopropylowym i acetonem w celu usunięcia wilgoci i domieszek nieprzereagowanego kwasu siarkowego i fosforanów. Skład chemiczny oczyszczonego fosfogipsu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład (%) fosfogipsu poapatytowego z ZCh „Wizów”
Composition (%) of apatite phosphogypsum from ZCh “Wizów” factory

Fosfogips	CaSO ₄	P ₂ O ₅	Ln ₂ O ₃	H ₂ O	Woda (wilgoć)
Świeży	70	1,6	0,45	7,3	20
Osuszony	90	1,0	0,55	7,5	—

Próbki fosfogipsu poddawano ługowaniu 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło i umieszczonym w termostacie U15c. Stosowano: stosunek fazy ciekłej do stałej równy od 4 do 1, mieszanie mechaniczne, temperatura 300 K.

Stosowano dwa sposoby ultradźwiękowego mieszania pulpy reakcyjnej (dezintegrator ultradźwiękowy UD-11, Techpan):

1. Wyłącznie ultradźwiękami – w takim przypadku temperatura mieszaniny wzrastała (mimo umieszczenia naczynia reakcyjnego w mieszaninie wody z lodem) od około 273 K do około 320 K, po 2 godzinach mieszania.

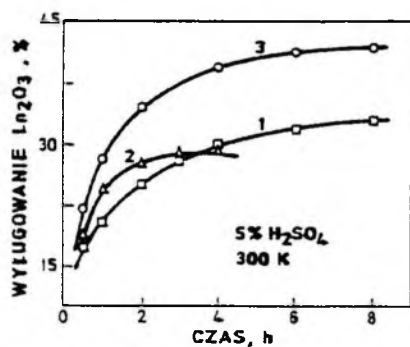
2. Przez tzw. „aktywację” – zestudzoną do 273 K mieszaninę reakcyjną poddawano przez 10 minut oddziaływaniu ultradźwięków. Temperatura podnosiła się do około 295 K, po czym wyłączano ultradźwięki i stosowano wyłącznie mieszanie mechaniczne w reaktorze umieszczonym w termostacie.

W trakcie procesu ługowania pobierano próbki pulpy reakcyjnej i wykonywano dla fazy stałej (osuszonej alkoholem i acetonem) i ciekłej (po niezwłocznym rozdzieleniu faz) odpowiednie analizy chemiczne. Oznaczano zawartość wody krystalizacyjnej, zawartość pierwiastków ziem rzadkich i fosforanów wg metodyki opisanej w pracy autora (Kowalczyk 1988).

2. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA WYŁUGOWANIE PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

Na rysunku 1. i 2. przedstawiono czasowe zależności stopnia wylugowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w trakcie ich ługowania 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego. Krzywe oznaczone cyfrą 1 to zależność stopnia wylugowania ziem

rzadkich od długotrwałości procesu przy mechanicznym mieszaniu pulpy reakcyjnej. Krzywe oznaczone cyfrą 2 to zależność wyługowania ziem rzadkich od długotrwałości ultradźwiękowego mieszania pulpy. Intensywna ultradźwiękowa obróbka pulpy powoduje wzrost jej temperatury (mimo umieszczenia reaktora w mieszaninie chłodzącej) od początkowej 273 do około 320 K po 2 godzinach takiego mieszania. Uwidacznia się to zjawisko (wzrost temperatury) w zatrzymaniu stopnia wyługowania ziem rzadkich, albowiem rozpuszczalność siarczanów ziem rzadkich obniża się przy wzroście temperatury i stężenia kwasu siarkowego (Todorovsky 1993).



Rys. 1. Wydajność procesu ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 5% kwasie siarkowym.

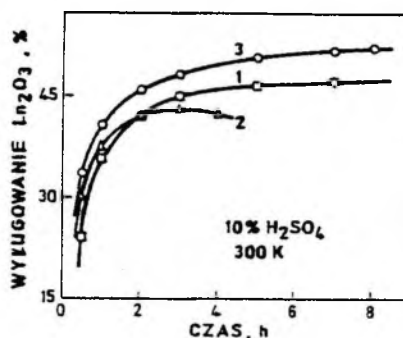
Mieszanie pulpy:

- 1 – mechaniczne, 2 – ultradźwiękowe,
3 – ultradźwiękowe i mechaniczne

Fig. 1. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 5% sulphuric acid.

Pulp stirring:

- 1 – mechanical, 2 – ultrasonic,
3 – ultrasonic and mechanical



Rys. 2. Wydajność procesu ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym.

Mieszanie pulpy:

- 1 – mechaniczne, 2 – ultradźwiękowe,
3 – ultradźwiękowe i mechaniczne

Fig. 2. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 10% sulphuric acid.

Pulp stirring:

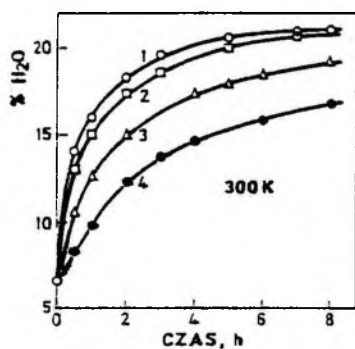
- 1 – mechanical, 2 – ultrasonic,
3 – ultrasonic and mechanical

W celu uniknięcia (lub raczej zminimalizowania) wzrostu temperatury pulpy, i wywołanego tym obniżania stopnia wyługowania ziem rzadkich, zastosowano dwustopniowe mieszanie. Najpierw fosfogips poapatytowy zalewano ostudzonym do 273 K roztworem kwasu siarkowego i włączano generator ultradźwięków. Temperatura pulpy rosła i po około 10 minutach osiągała około 300 K. Wyłączano ultradźwięki i reaktor umieszczano w termostacie i stosowano tylko mechaniczne mieszanie pulpy.

Zależność stopnia wyługowania ziem rzadkich, dla takiego sposobu mieszania („aktywacja” ultradźwiękowa), przedstawiają krzywe oznaczone na rysunkach 1. i 2. cyfrą 3. Wzrost wydajności wyługowania w przypadku stosowania „aktywacji” ultradźwiękowej jest wyraźny dla stosowanych stężeń kwasu, większy dla 5% kwasu ługującego.

3. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA WIELKOŚĆ UWODNIENIA FOSFOGIPSU

Na rysunku 3. podano przebieg zależności stopnia uwodnienia fosfogipsu od długości procesu ługowania 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego, mieszanie mechaniczne (krzywe 2 i 4), „aktywacja” ultradźwiękowa i mieszanie mechaniczne (krzywe 1 i 3). Pierwotnie półwodny siarczan wapnia (główny składnik „świeżego” fosfogipsu poapatytowego) w procesie ługowania ulega uwadnianiu do stabilnego dwuwodzianu wapnia. W trakcie tego procesu zachodzi wyługowywanie zanieczyszczeń (fosforanów i siarczanów ziem rzadkich) przez roztwór ługujący (Kijkowska 1989, Kowalczyk 1992).



Rys. 3. Hydratacja fosfogipsu poapatytowego w roztworach: 10% (1 i 2) i 5% (3 i 4) kwasu siarkowego. Mieszanie: (1 i 3) – ultradźwiękowe i mechaniczne, (2 i 4) – mechaniczne

Fig. 3. Hydration of the apatite phosphogypsum in 10% (1,2) and 5% (3,4) sulphuric acid solution. Pulp stirring: (1,3) – ultrasonic and mechanical, (2,4) – mechanical

Z zależności podanych na rysunku 3. wynika, iż szybkość uwadniania fosfogipsu wzrasta w przypadku zastosowania „aktywacji” ultradźwiękami. Wzrost ten (względem procesu uwadniania przy mieszaniu mechanicznym) jest większy w przypadku stosowania 5% roztworu kwasu siarkowego jako czynnika uwadniającego i ługującego niż dla kwasu 10%.

4. PODSUMOWANIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Efektywność ługowania domieszek, z fosfogipsu poapatytowego, roztworami kwasu siarkowego silnie zależy od temperatury procesu, stężenia użytego kwasu siarkowego i sposobu mieszania pulpy reakcyjnej (Kijkowska 1988).

Jak to wykazano (Kowalczyk 1992), największy wpływ ma temperatura, której wzrost silnie spowalnia proces hydratacji półwodnego fosfogipsu do dwuwodzianu siarczanu wapnia. Optymalne stężenie kwasu ługującego to 10% kwas siarkowy, a kwas 5% ma słabsze działanie ługujące i uwadniające.

Zastosowanie ciągłego ultradźwiękowego mieszania pulpy reakcyjnej powoduje początkowo wzrost stopnia wyługowywania domieszek (względem procesu ługowania przy mechanicznym mieszaniu) oraz przyspiesza proces hydratacji półwodnego fosfogipsu

do dwuwodnego siarczanu wapnia. Procesowi ultradźwiękowego mieszania pulpy towarzyszy jednak wzrost temperatury mieszaniny, który zmniejsza rozpuszczalność domieszek w kwasie ługującym i spowalnia uwadnianie fosfogipsu, co po dość krótkim czasie hamuje dalszy postęp procesu ługowania i hydratacji fosfogipsu.

Zastosowany sposób 10-minutowej „aktywacji” ultradźwiękowej procesu ługowania poprawia znacznie efektywność ługowania domieszek i zwiększa hydratację fosfogipsu względem zwykle stosowanego mieszania mechanicznego. Efekt ten jest większy w przypadku 5% kwasu siarkowego.

Dzięki stosowaniu ultradźwiękowej „aktywacji” procesu ługowania, można 5% kwasem osiągnąć efekt wylugowania ziem rzadkich zbliżony do wydajności ługowania jaką ma 10% kwas siarkowy przy mechanicznym mieszaniu pulpy. Usprawnić to może opracowany uprzednio proces bezodpadowej utylizacji fosfogipsu odzysk pierwiastków ziem rzadkich z kwasu ługującego.

Zastosowanie generatorów ultradźwięków do „aktywacji” innych hydrometalurgicznych procesów przeróbki rud, koncentratów lub odpadów może znacznie poprawić efektywność tych procesów.

LITERATURA

- JAROSIŃSKI A. i in. (1989), *Utilization of Kola phosphogypsum after rare earth recovery*, Phosphorus & Potassium, No. 164, s. 24–28.
- KIJKOWSKA R., KOWALCZYK J., MAZANEK Cz., PAWŁOWSKA-KOZIŃSKA D. (1988), *Fosfogips apatytowy – surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu*, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- KIJKOWSKA R. i in. (1989), *Rare earth elements from Kola apatite phosphogypsum*, Phosphorus & Potassium, No. 163, s. 22–26.
- KOWALCZYK J. (1988), *Metody ilościowej analizy ziem rzadkich w fosfogipsie*, Politechnika Krakowska, Monografia 74, s. 135–144.
- KOWALCZYK J. (1992), *Wpływ temperatury na hydratację fosfogipsu poapatytowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, s. 97–100.
- OSIECKA E. (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*. Warszawa, Arkady.
- TODOROVSKY D.S. i in. (1993), *The sulfuric acid processing of rare earth concentrate with high calcium content*, Hydrometallurgy, v. 33, s. 359–365.

Kowalczyk J. (1994), The effect of ultrasound on the process of acidic leaching of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 28, 159–163 (Polish text)

The effect of ultrasound on the leaching efficiency of apatite phosphogypsum by sulphuric acid solution was studied. Ultrasonic stirring gave a disintegration of solid phase as well as an increase in pulp temperature. The rate of hydration hemihydrate phosphogypsum to dihydrate calcium phosphate increases but the solubility of rare earth's sulphates in the leaching solution decreases. The best leaching was achieved when short (5–10 minutes “activation”) ultrasonic treatment were made at the beginning of the leaching process.

E.A. ABDEL-AAL*, I.A. IBRAHIM*, M.M. RASHA*, A.K. ISMAIL *

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF EGYPTIAN MAGNESITE ORE FOR PRODUCTION OF MAGNESIUM SULPHATE

Egyptian magnesite ore (43.32% MgO) from the Eastern Desert was leached with aqueous sulfuric acid. The following optimum conditions of leaching were determined: ore grain size -0.5 mm, temperature 60 °C, leaching time 40 min., molar ratio of H_2SO_4 to MgO 1.075, and solid/ liquid ratio of 1:4.5. These conditions lead to recovery of about 99% MgO. The resultant liquor was partially neutralized to remove ferric oxide and optimum conditions of its purification were determined. Purified magnesium sulphate solution was then evaporated and 99.5% magnesium sulphate crystals were obtained. Block flow sheet of the process was proposed.

INTRODUCTION

Many processes have been adapted to produce magnesium sulphate from magnesites by leaching with sulphuric acid. Harry (1972) prepared magnesium sulphate suitable for magnesia production (purity 99.5% MgO) by leaching of one part of magnesite of grain size < 297 μm suspended in 2.3 parts of water with 0.99 part of 98% H_2SO_4 at 80 °C for 2 hours. The slurry was mixed with MgO in order to adjust the pH at 6–7. Bankewicz et. al. (1978) prepared magnesium sulphate from magnesite (42% MgO) of < 0.2 mm particle size by treating it with 60% H_2SO_4 at 1.65 kg acid/kg magnesite ratio under continuous stirring. A water soluble $MgSO_4$ fertilizer containing 17.4% of Mg was obtained. Shcherbakov et al. (1981) manufactured $MgSO_4 \cdot H_2O$ by treating magnesite with H_2SO_4 in the presence of $MgSO_4$ mother liquor, decreasing the corrosiveness of the medium and increasing the productivity of process by mixing magnesite with mother liquor and then adding the sulphuric acid. The pH of the reaction mixture was maintained at 7–10. Karanova et al. (1982) showed that the optimum conditions for treating magnesite refractory waste with sulphuric acid were: final pH 7.0–7.5, concentration of H_2SO_4 18–20%, reaction time 40 min., and temperature above 95 °C. The 90% of conversion of MgO was achieved.

Xi, Zhaoshen et. al. (1988) fired magnesite at 800 – 900 °C for 10–15 hours to MgO which was subjected to spontaneous cooling, purification, pulverization, air

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

classification, and reaction with 75% H_2SO_4 (final pH 6–9) to $MgSO_4 \cdot H_2O$. Similarly, Prakash et al. (1982) prepared $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ from calcined waste dust magnesite by treating it with H_2SO_4 .

In this study, a sample Egyptian magnesite was leached with aqueous sulphuric acid, neutralized, and filtered. Resultant filtrate was evaporated to obtain hydrated magnesium sulphate. The block flow sheet of the process is proposed.

EXPERIMENTAL

Raw material and apparatus

Magnesite sample from the Eastern Desert (Egypt) and 98% pure sulphuric 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 filtrated under vacuum in a Büchner-type filter using polypropylene cloth of 200 mesh aperture size.

Procedure

A calculated amount of magnesite was added gradually into agitated sulphuric acid solution in the reaction flask. After the desired reaction time the slurry was neutralized to pH 7–8.5 and filtered from silica, calcium sulphate, ferric oxide, and other impurities. The clear solution was analysed for MgO content and then evaporated. Resultant crystals were analysed for total MgO content. The residue was washed three times with warm water. Filtration and washing times were recorded to calculate the filtration rate. The pressure difference applied was about 500 mm Hg. The rate of filtration (in tonnes of MgO produced per square meter per day) is given by the following equation:

$$F = \frac{W \cdot 10^{-6}}{A \cdot 10^{-4} \cdot 0.8} \cdot \frac{1}{t/86400} \text{ [t MgO/m}^2 \cdot \text{day]}$$

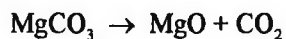
where:

- F – filtration rate, tonne MgO/m² · day,
- W – weight of MgO in filter solution,
- A – filter area, m²,
- t – filtration and washing times in seconds,
- 0.8 – ratio of effective filter area to total filter area.

Characterization of magnesite ore

Chemical, X-ray diffraction, thermal and sieve analyses of the magnesite ore were performed and the results are given in Tables 1–3. Table 1 shows the chemical composition of the examined sample. It contains 43.32% of MgO and low contents of CaO, SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃. Table 2 shows the X-ray diffraction of the sample which indicates that the ore contains magnesite (MgCO₃) as major mineral, dolomite (CaMg(CO₃)₂) and antigorite (3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O) as minor minerals. Thermal

analysis of the ore shows two endothermic reactions, one at 550 °C due to the decomposition of magnesite:



and the second at 850 °C due to the decomposition of dolomite:

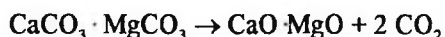


Table 1. Chemical analysis of magnesite ore

Constituent	%	Constituent	%
MgO	43.32	SO ₃	0.24
CO ₂	49.41	Na ₂ O	0.22
CaO	3.38	MnO ₂	0.14
SiO ₂	0.78	K ₂ O	0.08
Fe ₂ O ₃	0.47	P ₂ O ₅	0.05
Al ₂ O ₃	0.36	Moisture	0.39
Cl	0.33	L.O.I., 1000 °C	49.75

Table 2. X-ray diffraction analysis of magnesite ore

I/I ⁰	d	Mineral	I/I ⁰	d	Mineral
16	2.881	D	7	1.520	M
100	2.750	M	10	1.500	M
17	2.507	M	6	1.440	A
9	2.340	M	7	1.420	M
6	2.200	D	11	1.360	M
49	2.104	M	12	1.340	M
6	2.060	D	5	1.250	M
15	1.946	M	4	1.160	A
8	1.790	D, M	7	1.070	M
41	1.703	M			

D – dolomite, CaMg(CO₃)₂, M – magnesite, MgCO₃, A – antigorite, 3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O

Particle size distribution of the crushed ore as received is given in Table 3. It is obvious that the ore contains little (12.4%) of fine fraction (–0.5 mm). The MgO content in different fractions are similar.

Table 3. Particle size distribution of the crushed magnesite ore

Particle size, mm	Weight, %	MgO, %
–16 + 8	21.2	43.4
–8 + 4	33.2	43.3
–4 + 2	17.9	43.2
–2 + 1	9.9	43.4
–1 + 0.5	5.4	43.4
–0.5	12.4	43.3

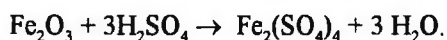
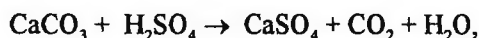
RESULTS & DISCUSSION

Leaching

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



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



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

Effect of particle size

It is well known that a 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 process and should be limited, if possible. Series of experiments were 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 50 °C for 30 minutes at solid/liquid ratio 1:6 g/ml with 16.7% acid solution and at stoichiometric ratio $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{MgO} = 1$.

Obtained products were analysed and the MgO content was referred to the original MgO content in the ore in order to calculate the MgO recovery. Results are given in Table 4 revealing that for leaching the optimum particle size of the magnesite ore is -0.5 mm (-35 mesh) where 78.7% MgO recovery was achieved. Further grinding of the ore to -0.335 mm particle size gives insignificant increase in MgO recovery.

Table 4. Effect of particle size on the MgO recovery of tested magnesite

Particle size, % (-0.5 mm fraction*)	MgO recovery, %
0	62.2
25	66.4
50	70.4
75	74.0
100	78.7
100**	79.5

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

** 100% of -0.335 mm fraction.

Effect of reaction temperature

Experiments were carried out at temperature ranging from 30 to 80 °C to study the effect of temperature on both MgO recovery and filtration rate. At lower temperatures the viscosity of the liquid phase is higher which leads to a decrease in the mobility of reacting ions and consequently lowers the reaction efficiency. On the other hand, at higher temperatures excessive foam formation together with increasing of the corrosivity of sulphuric acid are encountered.

The leaching experiments were performed under the following conditions:

Particle size	100% – 0.5 mm.
Reaction time	30 min.
Solid/liquid ratio	1:6 g/ml.
Stoichiometric ratio H ₂ SO ₄ /MgO	1.0.
Acid concentration	16.7%.

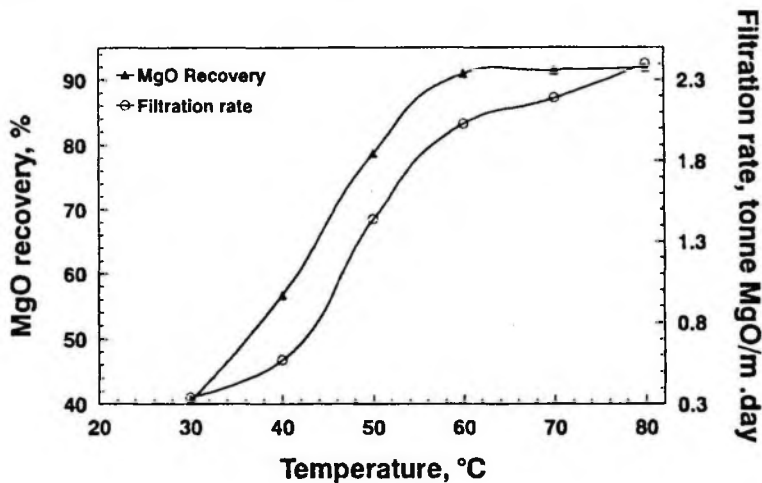


Fig. 1. Effect of temperature on MgO recovery

Results are given in Fig. 1. These data reveal that the MgO recovery and filtration rate increase with increasing of temperature. The optimum temperature is 60 °C which gives 91% MgO recovery. Further increase in the temperature did not lead to a pronounced 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 (10–60 min.). Results are given in Figure 2. These results reveal that recoveries of MgO increase with the increase of reaction time. The optimum reaction time is 40 min. which gives 92.5% MgO recovery and 2.07 tonne MgO/m² day filtration rate. Increase of reaction time over 40 minutes gives no appreciable increase in MgO recovery as well as in filtration rate.

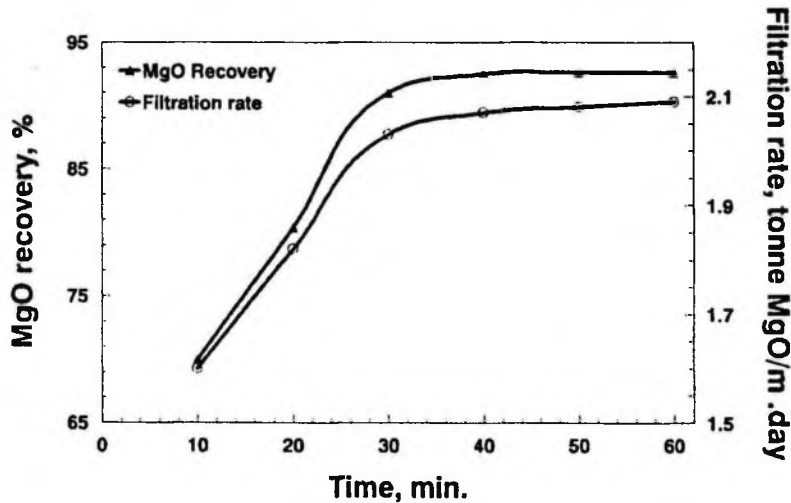


Fig. 2. Effect of time on MgO recovery and filtration rate

Effect of solid/liquid ratio

To study the effect of solid/liquid ratio on MgO recovery, experiments were carried out at solid/liquid ratio changing from 1:6 to 1:3 g/ml. Results are presented in Fig. 3. An optimum solid/liquid ratio was 1:4.5 g/ml and corresponds to 93% MgO recovery. Lower solid/liquid ratios led to diluted magnesium sulphate solution (17.7%) which subsequently required more energy to evaporate. On the other hand, at higher solid/liquid ratio, the final solution is saturated with magnesium sulphate which promotes crystallization and increases losses in filtration. Moreover, the filterability is drastically decreased due to higher viscosity of the solution. Concentration of resultant $MgSO_4$ solution is 23.2% which meets the industrial limits (23–26%) (Sololov et al. 1981, Bursa, Stanis-Lewicka 1984).

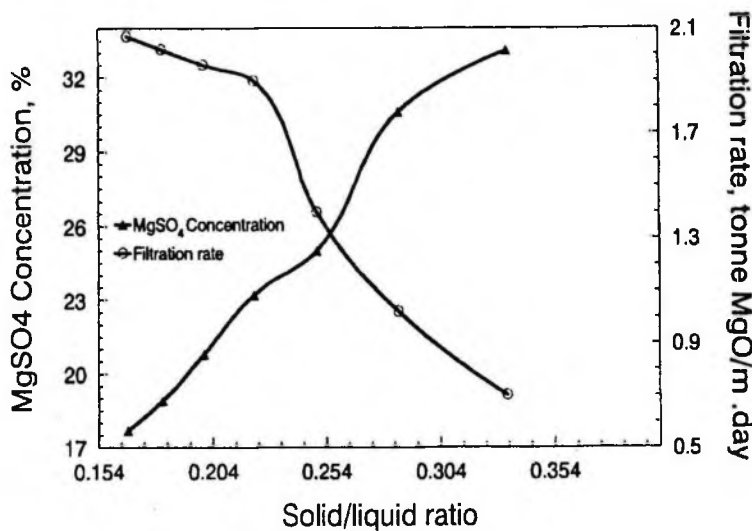


Fig. 3. Effect of solid/liquid ratio on magnesium sulfate concentration and filtration rate

Effect of sulphuric acid to magnesium oxide stoichiometric molar ratio

The effect of stoichiometric molar ratio of H_2SO_4 to MgO (S) was studied by changing this ratio from 1.00 to 1.10 under the optimum experimental conditions. Results are given in Figures 4, 5. The increase in H_2SO_4 to MgO molar ratio leads to increase of MgO recovery which reaches 98.9% at 1.075. Further increase in the stoichiometric molar ratio leads to increase of the content of free H_2SO_4 acid in the magnesium sulphate solution, and consequently, formation of

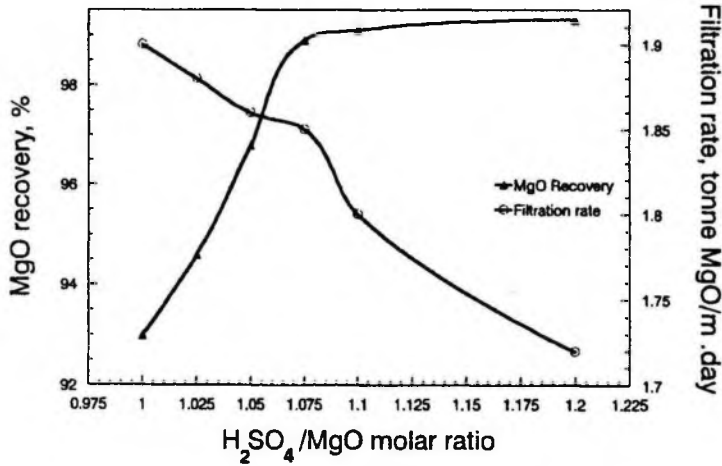


Fig. 4. Effect of sulphuric to MgO molar ratio on MgO recovery and filtration rate

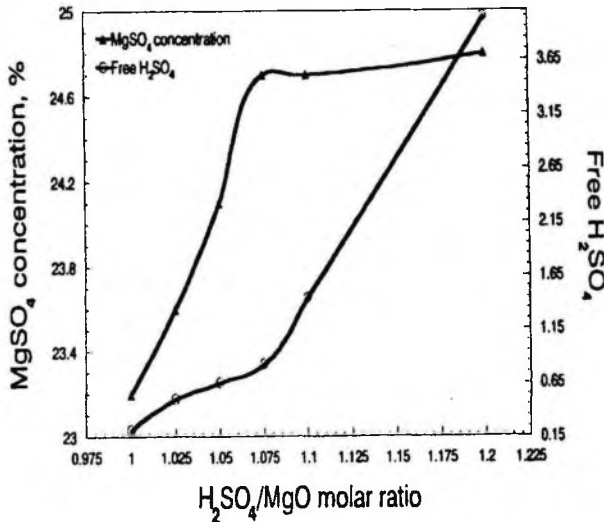


Fig. 5. Effect of sulphuric acid to MgO molar ratio on magnesium sulphate and free sulphuric acid concentrations

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ compounds (*Encyclopedia...* 1969). At the optimum stoichiometry (1.075), the free sulphuric acid content is 0.82%.

Optimum of the leaching conditions

The optimum conditions and results of decomposition of the magnesite ore with sulphuric acid are summarized in Table 5. The maximum MgO recovery achieved was 98.9%.

Table 5. Optimum conditions and results of magnesite leaching

Conditions:	
Particle size	100% -0.5 mm
temperature, °C	60
Reaction time, min.	40
Solid/liquid ratio, g/ml	1 : 4.5
H ₂ SO ₄ acid stoichiometry	1.075
H ₂ SO ₄ concentration, %	23.4
Results:	
MgO recovery, %	98.90
MgSO ₄ concentration, %	24.70
Filtration rate,	
tonne MgO/m ² day	1.85
Free H ₂ SO ₄ , concentration %	0.82

Purification

Dissolved impurities (iron, aluminium and manganese) are best removed by precipitation at pH 6–8 for 10 minutes at 60 °C. Different compounds were used as additives to maintain pH within the required range. These were chemically pure magnesium oxide (pH of its slurry was 10.4), magnesite (pH 9.2), magnesite calcined at 550 °C (pH 10.2), magnesite calcined at 850 °C (pH 10.4), and freshly prepared Mg(OH)₂ (pH =10.5). Calcination of magnesite above 1000 °C leads to decrease in its chemical reactivity (Moorres 1987). Quantities of these compounds required to increase the pH are given in Table 6. Amounts of additives (expressed as fractionations of leached magnesite ore) securing the final pH from 7.0 to 8.2 :

Additive	%	Additive	%
Magnesite ore	40	Magnesium hydroxide	6
Calcined magnesite at 550 °C	10	Pure magnesium oxide	7
Calcined magnesite at 850 °C	6		

Magnesite ore calcined at 850 °C and freshly prepared magnesium hydroxide gave the best results.

Table 6. Amounts of different additives and the corresponding pH

% Related to leached magnesite ore	pH				
	Magnesite ore	Magnesite calcined at 500 °C	Magnesite calcined at 850 °C	Magnesium hydroxide	Pure MgO
4.0	1.4	1.5	2.5	2.6	2.3
5.0	1.5	1.8	3.9	4.2	3.3
6.0	1.6	2.0	8.0	8.2	4.6
7.0	1.7	2.2	–	–	8.0
9.0	1.8	4.0	–	–	–
10.0	1.9	7.0	–	–	–
20.0	2.7	–	–	–	–
30.0	6.0	–	–	–	–
40.0	7.5	–	–	–	–

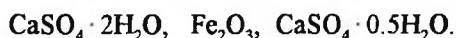
Quality of product and residue

The produced magnesium sulphate solution was evaporated till the specific gravity reached 1.35 g/ml, then it was cooled. The crystallized magnesium sulphate as well as the leaching residue were analysed chemically and with X-ray diffractometer. Chemical composition of both magnesium sulphate crystals and residue are given in Table 7.

Table 7. Chemical analysis of magnesium sulphate product and of the solid residue

Constituent, %	Product	Residue
MgO	17.57	0.94
SO ₃	34.86	33.12
CaO	0.08	21.75
Na ₂ O	0.10	0.004
K ₂ O	0.037	0.001
MnO ₂	0.01	0.82
Fe ₂ O ₃	0.002	3.23
Al ₂ O ₃	0.001	2.49
SiO ₂	0.001	5.31

The purity of magnesium sulphate crystals was about 99.5%, while X-ray diffraction indicated $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and presence of the following compounds in decreasing order of abundance:



CONCLUSIONS

Leaching of Egyptian magnesite ore from the Eastern Desert with aqueous sulphuric acid was examined. Recovery of 99% of MgO was achieved under the following leaching conditions: particle size -0.5 mm, temperature 60 °C,

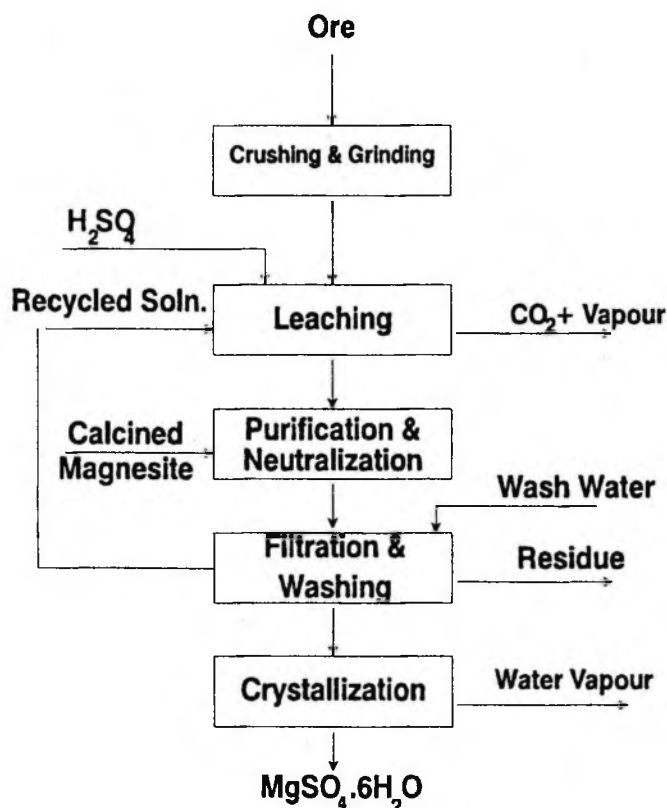


Fig. 6. Block flowsheet for the production of magnesium sulphate from Egyptian magnesite ore

reaction time 40 minutes, solid/liquid ratio 1:4.5 g/ml, sulphuric acid to magnesium oxide molar ratio 1.075, and H_2SO_4 concentration 23.4%. Resultant slurry was neutralized with magnesite calcined at 850 °C to remove the impurities. Slurry was then filtered at the rate of 1.85 tonne $\text{MgO}/\text{m}^2\text{day}$ at 500 mm Hg pressure difference. The purity of produced magnesium sulphate crystals reaches 99.5%. The process flowsheet is proposed in Fig. 6.

REFERENCES

- BANKIEWICZ M., JANICZEK W., SKOWRONSKI B., GUCKI T. (1978), *Fertilizer containing in the form of soluble in water*, (Instytut Nawozów Sztucznych) Pol. Pat. 97, 938.
- BURSA S., STANISZ-LEWICKA M. (1984), *Effect of temperature and concentration on reaction of magnesium carbonate and iron (II) sulfate*, (Polit. Szczec., Szczecin, Pol.), Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. Nawozów Miner. PWr., 25, 171-7.
- Encyclopedia of chemical technology*, (1969), Kirk-Othmer, II Ed., Vol. 12 (10) Canterford.
- HARRY E. (1972), (Magnesia, Cross) Gold Fields of South Africa Ltd., Ger. offen 2. 159, 973.

- KARANOVA S., POPOV K., RONEV I., SLARKOVA P., DRAGANOV S., DOICHINOVA I., GRUEV K., BOYADZHIEVA M., LAZAROV S. (1982), *Use of magnesium refractory waste for production of magnesite sulfate* (Tsentr. Khim. Prom., Bulg.), Khim. Ind. Sofia.
- MOORRES C. (1987), *Production of high grade magnesia by chemical processing routes*, Division of Mineral Chemistry CSIRO, Port Melbourne 3207 Australia, Sym. Sev. Austral. Inst. Min. Metall. Res., Dev. in Extractive Metallurgy.
- PRAKASH S., and GUPTA K.N. (1982), *Commercial production of magnesium chemical from industrial waste dust and fines*, Natl. Metall. Lab. (CSIR Jamshedpur India) E. W. Chem. Eng. World, 22 (1), 39–41.
- SHCHERBAKOV V.V., POLAKOV E.V., FAIRUSHIN L.KH., KAROV L.Ya. (1981), *Magnesium sulfate heptahydrate*, Chemical Plant. U.S.S.R. Patent 827, 395.
- SOLOLOV L.D., KASHKAROVA O.D., SAFRYGIN Yu. S., MARAVEU A.V., ANDREEVA N.K. (1981), *Magnesium sulfate*, U.S. Patent 4, 264, 570.
- XI Z., FOMING Z., SHENQING G. (1988), *Method for producing magnesium sulfate fertilizer from magnesite*, Shuomirgsha, CN 86, 105,794.

Abdel-Aal E.A., Ibrahim I.A., Rasha M.M., Ismail A.K., (1994), Hydrometalurgiczny prze-
rób egipskiej rudy magnezytowej w celu otrzymania siarczanu magnezu, *Fizykochemiczne
Problemy Mineralurgii*, 28, 165–175 (English text)

Przeprowadzono ługowania egipskiej rudy magnezytowej (43,32% MgO), wydobywanej na terenie Pustyni Wschodniej (Eastern Desert). Zastosowano roztwór kwasu siarkowego jako czynnik ługujący. Określono następujące, optymalne warunki prowadzenia procesu ługowania: uziarnienie rudy – poniżej 0.5 mm, temperatura 60 °C, czas ługowania – 40 min, stosunek molowy H₂SO₄ do MgO – 1,075, stosunek fazy stałej do ciekłej w pulpie – 1:4,5. Zastosowanie optymalnych warunków ługowania zapewnia 99% odzysku MgO. Roztwór po ługowaniu był następnie częściowo zobojętniany w celu usunięcia tlenków żelaza. Określono także optymalne parametry prowadzenia procesu oczyszczania roztworu. Po oczyszczeniu roztwór poddawano odparowaniu i krystalizacji siarczanu magnezu z wydajnością 99,5%. Zaproponowano schemat hydrometalurgicznego procesu przerobu rudy omawianą metodą.

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Marek MAIK*

WPLYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KRZEMIONKI STRĄCANEJ

Otrzymano krzemionki o charakterze hydrofobowym. W tym celu modyfikowano powierzchnię krzemionki uwodnionej za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. Zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne modyfikowanych krzemionek. Przedstawiono metody oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki, przede wszystkim na podstawie zmiany jej hydrofobowości oraz różnic w wartościach stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych.

1. WSTĘP

Krzemionki strącane należą do cennych wypełniaczy plasto- i elastomerów. Wprowadzenie ich do układu z polimerem przyczynia się do wyraźnej poprawy parametrów wytrzymałościowych układu krzemionka–polimer. Krzemionki strącane znajdują ponadto zastosowanie jako nośniki leków i preparatów do zwalczania szkodników, wypełniacze farb i lakierów, środki regulujące sypkość ciał stałych, środki zagęszczające i tiksotropowe, dodatki do past do zębów itp.

Grupy silanolowe obecne na powierzchni krzemionek wpływają korzystnie na ich oddziaływanie z polimerami. Ich obecność powoduje jednak wzrost hydrofilności powierzchni, i to wskutek jej zwilżania, a w następstwie sorpcję wody (Krysztafkiewicz 1980). Ponadto, grupy silanolowe nadają powierzchni krzemionek charakter kwasowy ze względu na możliwość odszczepienia protonu ($-\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+$) (Krysztafkiewicz 1979).

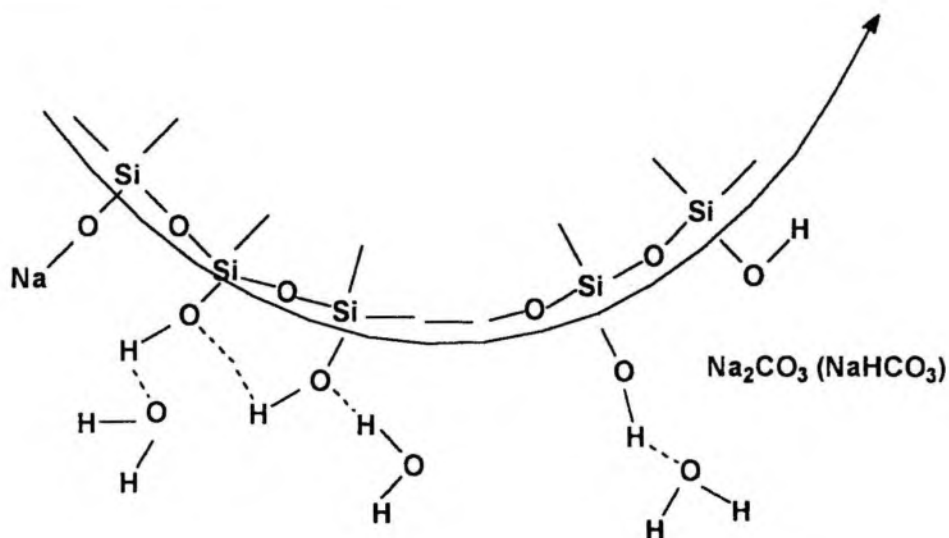
Duża różnorodność przebiegu reakcji na powierzchni krzemionki umożliwia zmianę właściwości powierzchni na drodze podstawienia nowych ugrupowań atomów. Na podobnych reakcjach opiera się proces modyfikacji krzemionek za pomocą różnych czynników modyfikujących (zwanymi związkami proadhezyjnymi, sprzęgającymi lub promotorami adhezji – w języku angielskim *coupling agents*). Przez wybór odpowiednich

związków wielofunkcyjnych, zawierających nie tylko grupy zdolne do reakcji z powierzchnią krzemionki, ale także grupy o powinowactwie chemicznym do polimeru, można korygować wzmocnienie polimerów przez wypełniacze. W pracy (Krysztafkiewicz 1989) opisano wiele sposobów modyfikacji powierzchni krzemionek.

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

Sposób realizacji jest ściśle uzależniony od typu związku chemicznego użytego do modyfikacji.

Poniżej przedstawiono budowę powierzchni zewnętrznej krzemionki wytrącanej z roztworu metakrzemianu sodowego dwutlenkiem węgla.



Modyfikacja jest procesem złożonym, zależnym od wielu parametrów. Istotne znaczenie ma rodzaj rozpuszczalnika i substancji modyfikującej, jej ilość w roztworze, pH środowiska, czas modyfikacji oraz dodatki katalizujące przebieg procesu modyfikacji.

Optymalny promotor adhezji dla układów napelniacz krzemionkowy-polimer powinien wiązać nie tylko napelniacz, ale także polimery (wiązane przez grupy funkcyjne elastomeru) (Królikowski 1973).

Do grupy związków proadhezyjnych (*coupling agents*) zaliczamy silanowe, tytaniumowe, boranowe, cyrkonianowe, hafnianowe czynniki proadhezyjne zawierające ugrupowania alkoksylowe (Krysztafkiewicz 1989).

Podstawowym zadaniem podjętych badań było uzyskanie krzemionek o hydrofobowym charakterze, i własnościach umożliwiającym ich zastosowanie jako napelniaczy plasto- i elastomerów. W tym celu poddawano je modyfikacji powierzchniowej za pomocą aminowych i merkaptanowych silanowych związków proadhezyjnych oraz za pomocą tytanianu izostearoilu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

Do badań użyto krzemionki strącanej otrzymywanej według własnej metody (Krysztafkiewicz 1987). W pierwszym stadium procesu strącania do reaktora

zawierającego roztwór metakrzemianu sodowego dodawano odpowiednią ilość rozpuszczonego w wodzie koagulanta, intensywnie mieszając. W drugim stadium do reaktora wypełnionego roztworem ogrzanym do temperatury 85 °C wprowadzano gazowy dwutlenek węgla. Zawiesinę krzemionki po saturacji zobojętniano w roztworze rozcieńczonym kwasem solnym do wartości pH 4–6. Krzemionkę po przemyciu filtrowano i suszono.

Do modyfikacji powierzchni krzemionki zastosowano następujące związki proadhezyjne:

– z grupy silanowych związków proadhezyjnych (firmy Union Carbide):

A-189 γ -merkaptopropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$

A-1893 β -merkaptotylotrietoksylan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$

A-1100 γ -aminopropylotrietoksylan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

A-1120 N- β -(aminoetylo)- γ -aminopropylotrimetoksylan
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$

A-174 γ -metakryloksypropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$

A-187 γ -glicydoksypropylotrimetoksylan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$

– z grupy tytanianowych związków proadhezyjnych (firmy Kenrich Petrochemicals):

trimetyloizostearoilu tytanian (I) $(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

trietyloizostearoilu tytanian (II) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

triiizopropylizostearoilu tytanian (III) $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$

KR TTS izopropylotriizostearoilu tytanian $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$

KR 33CS izopropylotrimetakrylotytanian $(i-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})-\text{Ti}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$

2. Metodyka badań

Powierzchnię właściwą oznaczano metodą chromatograficzną (Paryjczak 1975). Adsorbowaną ilość azotu ze względu na większą jego symetryczność obliczano z piku desorpcyjnego. Gęstość nasypową i usadową oznaczano wolumetrem elektromagnetycznym WE-5.

Dla pełniejszej charakterystyki badanych napełniaczy oznaczano chłonności wody, ftalanu dibutylo oraz oleju parafinowego. Punkt końcowy oznaczanej chłonności wody ustalano wówczas, gdy nadmiar jednej kropli wody powoduje wyraźne upłynięcie tworzącej się pasty, w wypadku zaś chłonności ftalanu i oleju – gdy nadmiar jednej kropli tych związków zmienia gwałtownie konsystencję pasty, która przywiera do płytki szklanej.

Modyfikację powierzchni krzemionki strącanej prowadzono w mieszarce własnej konstrukcji (Domka 1982) i według własnej metody (Krysztafkiewicz 1983). Do modyfikacji przygotowano roztwory tytanianowych związków proadhezyjnych w czterochlorku węgla, a roztwory silanowych związków proadhezyjnych w mieszaninie woda–metanol (4:1). Sporządzono roztwory zawierające 0,5–3,0 cz. wag. tych związków w odpowiednich rozpuszczalnikach w przeliczeniu na 100 cz. wag. modyfikowanej krzemionki. Ilość roztworów związków modyfikujących w odpowiednich rozpuszczalnikach była zawsze tak dobrana, aby w mieszarce następowało wyłącznie równomierne zwilżenie powierzchni krzemionki. Po cyklu mieszania rozpuszczalnik usuwano przez

odparowanie, a zmodyfikowaną krzemionkę suszono w temperaturze 110 °C w suszarce.

Oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki dokonywano różnymi metodami. Wykorzystano w tym celu zmiany właściwości fizykochemicznych krzemionek, spowodowane przebiegiem reakcji kondensacji powierzchniowych grup silanolowych z grupami alkoksylowymi lub po hydrolizie hydroksylowymi cząsteczkami związków proadhezyjnych. Najbardziej miarodajne i dające porównywalne wyniki, spośród wielu zastosowanych metod, okazały się następujące oceny modyfikacji:

- określenie stopnia hydrofobizacji na podstawie wielkości ciepła zwilżania powierzchni krzemionki wodą i benzenem
- oznaczenie stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych metodą spektroskopii IR
- obserwacja aglomeratów i agregatów cząstek krzemionki w mikroskopie elektronowym.

Ciepło zwilżania powierzchni krzemionek (niemodyfikowanej i modyfikowanych) wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) oznaczano metodą kalorymetryczną. W tej metodzie ampułki wypełniano odpowiednią krzemionką, następnie odgazowywano pod próżnią przez 6 h w temperaturze 110 °C i dopiero prowadzono pomiar ciepła zwilżania (Zielenkiewicz 1966). Kalorymetr typu KRM umożliwia wykonanie oznaczeń efektów cieplnych metodą dynamiczną w warunkach zbliżonych do adiabatycznych. Wyliczono również względne ciepła zwilżania powierzchni h_i^W i h_i^B odniesione do wielkości powierzchni właściwej krzemionki.

Stopień hydrofobizacji obliczano ze wzoru:

$$N = \frac{\left(H_i^B\right)_m - \left(H_i^B\right)_n}{\left(H_i^B\right)_m} \cdot 100\% \quad (1)$$

w którym:

- $\left(H_i^B\right)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni krzemionki modyfikowanej,
- $\left(H_i^B\right)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni krzemionki niemodyfikowanej.

Powierzchniowe grupy silanolowe oznaczono w bliskiej podczerwieni, w pasmie 7326 cm⁻¹. W tym celu stosowano zawiesiny krzemionek w czterochlorku węgla, w którym krzemionki wysoko zdyspergowane tworzą przezroczyste żele. Ustalono maksymalne ilości zawieszonych cząstek krzemionki w CCl₄, przy których występuje najwolniejsze opadanie tych cząstek (Krysztafkiewicz 1988). Widma NIR rejestrowano dla krzemionek przed i po modyfikacji za pomocą spektrofotometru UV-Visible-NIR Beckman Acta (Krysztafkiewicz 1988). Stopień kondensacji wyliczano ze wzoru:

$$K = (H - h)/H \cdot 100\%,$$

w którym:

- H – wysokość (lub powierzchnia) piksu krzemionki niemodyfikowanej (w cm lub cm²),
- h – wysokość (lub powierzchnia) piksu krzemionki po modyfikacji (w cm lub cm²).

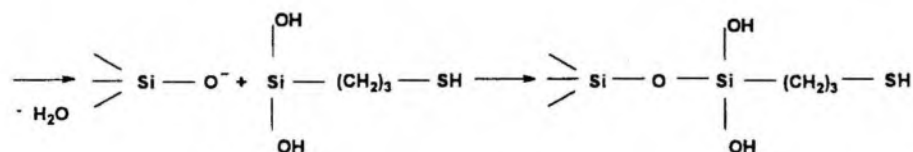
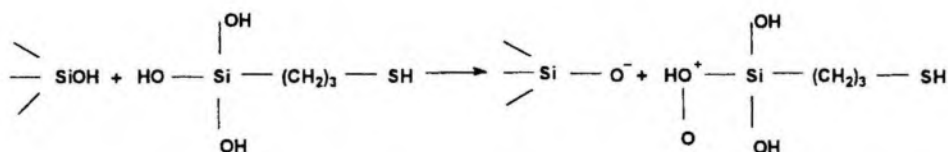
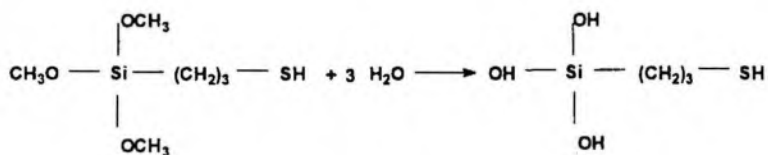
Stopień kondensacji powierzchniowych grup silanowych krzemionek w reakcji ze związkami proadhezyjnymi wyliczano więc jako wielkość względną, odniesioną zawsze do wysokości (powierzchni) pików wyznaczonych dla krzemionek niemodyfikowanych (wzorcowych).

Badania metodą mikroskopii elektronowej mogą również służyć do interpretacji wpływu modyfikacji powierzchniowej krzemionki na jej własności powierzchniowe. Obserwowano krzemionki pośrednią metodą jednostopniowej repliki (Krysztafkiewicz 1981) w mikroskopie elektronowym JEM 7A (produkcji japońskiej).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tabeli 1. zestawiono właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej stosowanej w badaniach nad modyfikacją.

Ponieważ wartości temperatury wrzenia stosowanych związków proadhezyjnych są wysokie (w granicach 200–280 °C), do modyfikacji powierzchniowej napelniaczy stosowano organiczne lub wodne roztwory tych związków, a następnie rozpuszczalnik odparowano. Z uwagi na procesy starzeniowe roztworów modyfikujących, przygotowywano je bezpośrednio przed realizacją procesu modyfikacji. Za najodpowiedniejsze rozpuszczalniki silanów uznano metanol, wodę oraz mieszaninę metanolu i wody. Woda jest niezbędna do hydrolizy grup alkoksylowych w cząsteczce silanu. Tytaniumy ze względu na ich rozkład w wodzie (rozkładają się z utworzeniem TiO_2) przed modyfikacją rozpuszczano w czterochlorku węgla. W trakcie modyfikacji następuje substytucja silanowych czynników proadhezyjnych z grupami silanowymi powierzchni krzemionki wg mechanizmu podstawienia elektrofilowego protonu (S_E) (Krysztafkiewicz 1989). Mechanizm ten uwzględnia udział centrów tej powierzchni.



Metoda pomiaru ciepła zwilżania powierzchni krzemionki wodą lub benzenem w kalorymetrze różnicowym pozwala ocenić modyfikację powierzchni napelniaczy – zwiększenie lub zmniejszenie odpowiednio hydrofilności lub hydrofobowości.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej
Physico-chemical properties of precipitated silica

Parametry fizykochemiczne	Krzemionka strącana
Wygląd	biały proszek
Struktura	amorficzna
pH dyspersji wodnej	6,5
Ciężar właściwy, g/dm ³	2,12
Gęstość nasypowa, g/dm ³	80
Gęstość usadowa, g/dm ³	190
Chłonność wody, g/100g	550
Chłonność ftalanu dibutyli, g/100g	850
Chłonność oleju parafinowego, g/100g	1200
Stopień białości, %	98,5
Powierzchnia właściwa, m ² /g	140
Wielkość cząstek, nm	15–20

W tabeli 2. przedstawiono wyniki badań nad ciepłem zwilżania wodą i benzenem powierzchni niemodyfikowanej i modyfikowanych krzemionek strączanych.

Tabela 2. Ciepła zwilżania wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) powierzchni krzemionek niemodyfikowanych i modyfikowanych silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi
Compilation of the heats of immersion in water (H_i^W) and in benzene (H_i^B) for unmodified and modified with silane and titanate coupling agents

Typ związku proadhezyjnego	Łość cz. wag.	H_i^W J/g	H_i^B J/g	h_i^W J/m ²	h_i^B J/m ²	Stopień hydrofobizacji N, %
1	2	3	4	5	6	7
Krzemionka niemodyfikowana	–	25,5	26,0	0,18	0,19	–
Merkaptosilan A-189	1	21,9	29,3	0,16	0,21	11,3
	2	19,2	31,7	0,14	0,23	18,0
	3	16,8	35,1	0,12	0,25	25,9
Merkaptosilan A-1893	2	20,0	31,1	0,14	0,22	16,4
Aminosilan A-1100	1	26,6	28,1	0,19	0,20	7,5
	2	28,8	30,4	0,21	0,22	14,5
	3	30,2	34,0	0,22	0,24	23,5
Aminosilan A-1120	2	27,9	34,7	0,20	0,25	25,0
Metakryloksysilan A-174	1	21,5	30,2	0,15	0,22	13,9
	2	19,0	32,0	0,14	0,23	18,8
	3	16,6	36,3	0,12	0,26	28,4
Glicydoksysilan A-187	2	18,9	32,4	0,13	0,23	19,8
Tytanian KRTTS	1	20,7	30,6	0,15	0,22	15,0
	2	18,7	32,8	0,13	0,23	20,7
	3	16,1	37,4	0,12	0,27	30,5

1	2	3	4	5	6	7
Tytanian I	2	19,3	31,1	0,14	0,22	16,4
Tytanian II	2	19,5	31,3	0,14	0,22	16,9
Tytanian III	2	19,2	31,3	0,14	0,22	16,9
Tytanian KR 33CS	1	20,9	30,0	0,15	0,21	13,3
	2	19,1	32,2	0,14	0,23	19,3
	3	16,6	36,8	0,12	0,26	29,3

Ciepło zwilżania wodą H_i^W napełniaczy traktowanych merkaptosilanami, metakryloksysilanem, glicydoksysilanem oraz wszystkimi typami tytanianów, zmniejsza się proporcjonalnie ze wzrostem ilości dodanych związków proadhezyjnych. Podczas modyfikacji powierzchni krzemionek aminosilanami obserwuje się powolny wzrost wartości H_i^W w zależności od ilości silanu. Ciepło zwilżania natomiast benzenem H_i^B powierzchni tych napełniaczy, modyfikowanych wszystkimi typami związków proadhezyjnych, odpowiednio wzrasta w zależności od ilości tych związków. Obserwowany wzrost ciepła zwilżania benzenem powierzchni krzemionek po modyfikacji świadczy o hydrofobizacji ich powierzchni. Najwyższy stopień hydrofobizacji osiągnięto dla krzemionek modyfikowanych tytanianami KR TTS i KR 33CS, nieco niższy po modyfikacji 3 cz.wag. aminosilanu i metakryloksysilanu. Pomiar ciepła zwilżania powierzchni krzemionek wodą i benzenem okazał się metodą przydatną do oceny ich hydrofobowości. Wyliczone stopnie hydrofobizacji informują o postępie modyfikacji. Na podstawie wielkości hydrofobizacji nie można jednak wyprowadzić wniosków dotyczących charakteru adsorpcji stosowanych substancji, czy przebiega ona poprzez reakcje chemiczne, czy też tworzą się tylko ugrupowania adhezyjne o charakterze fizycznym. Na podstawie pomiarów ciepła zwilżania i obliczeń stopni hydrofobizacji nie można więc ustalić mechanizmu reakcji modyfikacji powierzchni krzemionki, a w dalszej konsekwencji wyjaśnić roli, jaką napełniacz modyfikowany odgrywa w mieszance polimerowej. Z tych względów opracowano metodę oceny stopnia modyfikacji powierzchni krzemionki opartą na pomiarze ilości związanych na tych powierzchniach grup silanolowych.

W tabeli 3. zestawiono obliczone stopnie kondensacji powierzchniowych grup silanolowych krzemionek po modyfikacji silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi.

Jak wynika z przedstawionych danych, stopień kondensacji powierzchniowych grup silanolowych szybko wzrasta w wyniku modyfikacji silanami w ilości do 3 cz.wag. modyfikatora/100 cz.wag. krzemionki. W przypadku krzemionek modyfikowanych tytanianami stopień kondensacji jest niższy. Przy niewielkich zawartościach silanów i tytanianów obserwuje się znaczny wzrost stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych, w miarę natomiast zwiększania procentowej zawartości silanów i tytanianów, stopień kondensacji wzrasta znacznie wolniej.

Opracowanie sposobu oznaczania stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanolowych na powierzchni krzemionki po modyfikacji przyczyniło się do poznania ilościowego przebiegu modyfikacji tych powierzchni. Dzięki tej metodzie można dokonać wyboru odpowiedniego środka proadhezyjnego dla danego rodzaju krzemionki, śledzić kinetykę procesu modyfikacji, a także poznać mechanizm reakcji kondensacji grup silanolowych w obecności katalizatora (Krysztalkiewicz 1990).

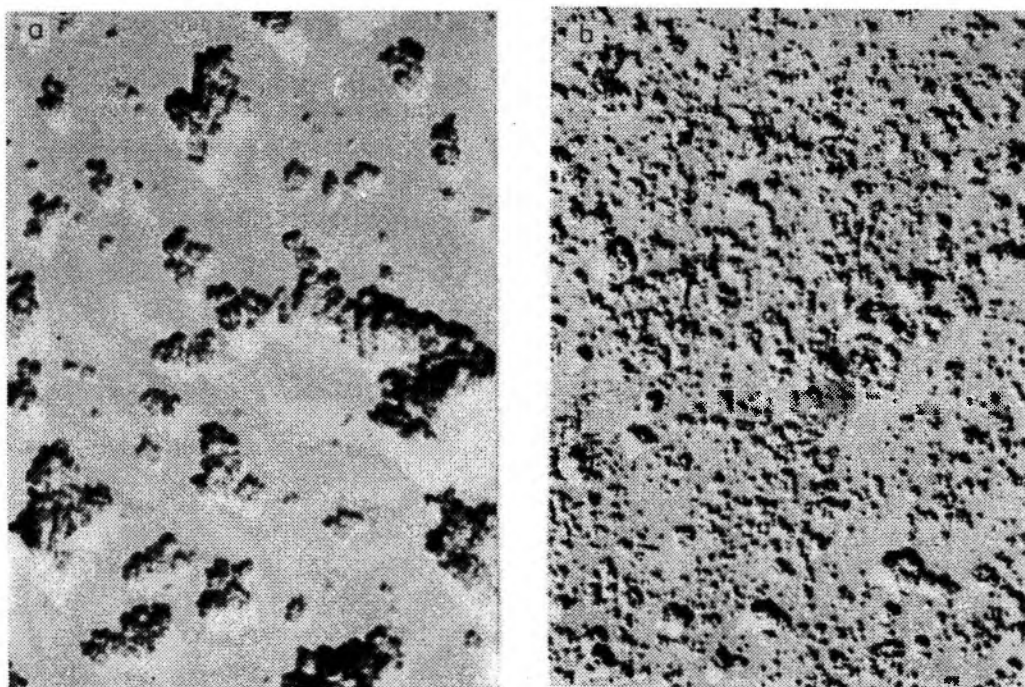
Tabela 3. Stopnie kondensacji grup silanowych na powierzchni krzemionki niemodyfikowanej i modyfikowanej
Condensation degree of silanols groups on the surface of unmodified and modified silicas

Rodzaj związku modyfikującego	Ilość cz.wag.	Metoda geometryczna		Metoda planimetryczna	
		Powierzchnia piku cm ²	Stopień kondensacji %	Powierzchnia piku cm ²	Stopień kondensacji %
Krzemionka niemodyfikowana	–	8,40	–	7,70	–
A-189	1	7,12	15,23	6,45	15,88
	2	6,74	19,76	6,10	20,78
	3	6,09	27,50	5,66	26,49
A-174	1	6,95	17,26	6,30	18,18
	2	6,13	27,02	5,63	26,88
	3	5,66	32,62	5,11	33,64
KR TTS	1	7,52	10,48	6,96	9,61
	2	7,01	16,55	6,50	15,58
	3	6,38	24,05	5,92	23,11
KR 33CS	1	7,40	11,90	6,80	11,69
	2	7,05	16,07	6,48	15,84
	3	6,50	22,62	6,03	21,68

Badania metodą mikroskopii elektronowej mogą również służyć do interpretacji wpływu modyfikacji powierzchniowej napełniaczy na ich własności powierzchniowe. Modyfikacja powierzchni krzemionki zarówno silanowymi, jak i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi w zasadniczy sposób zmienia morfologię i aglomerację cząstek. Na zdjęciach mikroskopowych można wyraźnie dostrzec zmniejszanie się rozmiaru agregatów i aglomeratów cząstek w obecności np. merkaptosilanu A-189. W razie użycia do modyfikacji ok. 5 cz.wag. merkaptosilanu pojawiają się nawet pojedyncze, tzw. pierwotne, cząstki krzemionki. Efekty te prawdopodobnie związane są ze zmianą właściwości hydrofilowych powierzchni krzemionki na hydrofobowe lub częściowo hydrofobowe w zależności od ilości dodawanego silanowego związku proadhezyjnego. Zwiększenie stopnia kondensacji powierzchniowych grup silanowych powoduje w konsekwencji zmniejszenie liczby tych grup. Odległości między nimi zwiększają się, a tym samym osłabieniu ulegają wiązania wodorowe między poszczególnymi grupami silanowymi. Następuje więc rozsypywanie się agregatów i aglomeratów, co prowadzi do ujednorodnienia cząstek krzemionki i ma duże znaczenie podczas stosowania ich jako napełniaczy plasto- i elastomerów.

Na rysunku 1. przedstawiono zdjęcia krzemionki strącanej niemodyfikowanej i modyfikowanej γ -merkaptopropylotrimetoksylsilanem.

Badania metodą mikroskopii elektronowej są udokumentowaniem pozytywnego wpływu modyfikacji na rozpad aglomeratów i agregatów cząstek krzemionki. Mogą one służyć pośrednio do jakościowej oceny stopnia modyfikacji. Modyfikacja krzemionki prowadzi do zasadniczych zmian charakteru chemicznego ich powierzchni, w małym stopniu natomiast wpływa na zmiany podstawowych właściwości fizykochemicznych (powierzchnia właściwa, gęstość nasypowa itp.). Zaadsorbowane na powierzchni



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowelektronowe krzemionki strącanej (powiększenie 10 tys. razy),
a) krzemionka niemodyfikowana, b) krzemionka modyfikowana 3 cz. wag. silanem A-189
Electron-microscope photograph of precipitated silica (magnification x 10.000)
a) unmodified silica, b) modified silica with 3 w/w of A-189 silane

krzemionki związki proadhezyjne powodują hydrofobizację powierzchni. Powierzchnia krzemionki zyskuje charakter organofilny, tzn. wzrasta jej powinowactwo chemiczne do grup organicznych polimerów.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Modyfikacja powierzchni krzemionki strącanej zapewnia wzrost jej aktywności. Zastosowanie zarówno silanowych, jak i tytanianowych związków proadhezyjnych prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego do polimeru, a przede wszystkim do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy.

2. Modyfikację powierzchni krzemionki prowadzi się w urządzeniu zapewniającym minimalne zużycie roztworu środka modyfikującego, tj. zarówno rozpuszczalnika, jak i samego związku proadhezyjnego; modyfikacja odbywa się bowiem przez powierzchniowe zwilżanie krzemionki.

3. Modyfikacja za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych przebiega jako reakcja substytucji tych związków na grupach silanolowych powierzchni krzemionki wg mechanizmu podstawienia elektrofilowego protonu (SE)

4. Wydajność modyfikacji można z dużą dokładnością ocenić następującymi metodami przez:

a) pomiar w bliskiej podczerwieni zmian intensywności pasm grup silanolowych związanych z powierzchnią krzemionki,

b) pomiar ciepła zwilżania powierzchni modyfikowanych krzemionek określającego stopień hydrofobizacji tych powierzchni,

c) badania metodą mikroskopii elektronowej, pozwalające na interpretację wpływu modyfikacji krzemionki na aglomerację ich cząstek.

LITERATURA

- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- KRÓLIKOWSKI W. (1973), *Fizykochemiczne zagadnienia powierzchni rozdziału włókien i polimerów w tworzywach wzmocnionych*, Polimery, 18, s. 442.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M., DOMKA L. (1979), *Metody oznaczania grup silanolowych na powierzchni krzemionki*, Chemik, 32, s.326.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M., DOMKA L. (1980), *Przegląd metod otrzymywania napelniaczy krzemionkowych dla przetwórstwa polimerów*, Chemik, 33, s. 164.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., DOMKA L., WIECZOREK W. (1981), *Zastosowanie mikroskopii elektronowej w badaniach napelniaczy krzemionkowych*, Polimery, 26, s. 175.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., DOMKA L., MARCINIEC B. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115 671.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., (1987), *Roztwory metakrzemianu sodowego z odpadowych krzemionek po fluorowych jako substraty do otrzymywania napelniaczy o wysokim stopniu dyspersji*, Chemia Stosowana, 31, s. 127.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B. (1988), *NIR-studies of the surface modification in silica fillers*, Colloid Polymer Sci., 266, s. 485.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., (1989), *Czynniki wiążące w układzie napelniacz-polimer*, Chemia Stosowana, 33, s. 561.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., (1990), *Aktywne, wysoko zdyspergowane napelniacze krzemionkowe i krzemianowe z odpadowej krzemionki po fluorowej*, Poznań, Wyd. Politechniki Poznańskiej.
- PARYJCZAK T. (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.
- ZIELENKIEWICZ W., KUREK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania powierzchni proszkowych*, Przemysł Chemiczny, 45, s. 247.

Krysztafkiewicz A., Rager B., Maik M., (1994), Influence of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 177–186 (Polish text)

Hydrophobic silicas are obtained. In this purpose the surface of the precipitated silica was modified with silane and titanate coupling agents. The physicochemical properties of the modified silicas were determined. The most important parameters to be measured are changes in their hydrophobicity and differences in condensation degree of surface silanol groups.

Ludwik DOMKA *

MODYFIKOWANA KREDA NATURALNA ZE ZŁOŻA KORNICA JAKO NAPEŁNIACZ ELASTOMERÓW

Zbadano możliwość zastosowania kredy pochodzącej ze złoża kornickiego jako napełniacza kauczuku butadienowo-styrenowego. Wykonano podstawowe analizy chemiczne i fizykochemiczne tej kredy. W celu poprawienia czystości i parametrów fizykochemicznych, kredę rozszlamowywano w trójbębnym szlamatorze z sitem i poddawano trójstopniowej klasyfikacji granulometrycznej. Kredy modyfikowano różnymi związkami proadhezyjnymi i wytypowano tytanian izostearoilu jako najskuteczniejszy modyfikator. Kreda modyfikowana tym tytanianem przyczynia się do uzyskania najwyższych wartości parametrów wytrzymałościowych wulkanizatorów gumowych.

1. WSTĘP

Kreda, w zależności od pochodzenia i rodzaju obróbki znajduje zastosowanie jako: napełniacz, nośnik, obciążacz, pigment, środek polarujący oraz neutralizujący. Stosowana jest w przemyśle gumowym, kablowym, tworzyw sztucznych, papierniczym, poligraficznym, spożywczym oraz w rolnictwie i budownictwie. Na terenie Polski bazą surowcową przemysłu kredowego są różne rodzaje minerałów węglanowych, różniące się zarówno genezą, jak i czasem powstawania. Największe złoża kredy występują we wschodniej części Polski – w województwie lubelskim w okolicy Chełmna, w woj. białostockim w okolicy Mielnika, w woj. białopodlaskim w rejonie Kornicy oraz w pasie południowym obejmującym woj. krakowskie (złoże Zabierzów) i woj. częstochowskie (złoże Działoszyn).

Znamy wiele sposobów otrzymywania kredy technicznej metodami mokrymi (Domka 1979). Oparte są one na wstępnym rozdrabnianiu kredy naturalnej i na szlamowaniu jej, w szlamatorach o dwóch stopniach lub w jednym szlamatorze, oraz na klasyfikacji, zagęszczaniu i odwodnieniu na prasach filtracyjnych lub filtrach próżniowych, a następnie wysuszeniu w suszarni tunelowej i rozpulchnieniu w młynach. Pomimo wprowadzenia różnych dodatkowych operacji, jakość otrzymanego produktu na ogół nie odpowiada wymogom stawianym przez odbiorców, ponieważ w procesie szlamowania ulegają rozdrobieniu również wszelkie zanieczyszczenia kredy, a wymiary jej cząstek bardzo często występują w dużych rozpiętościach, od ułamków mikrometra do kilkuset mikrometrów. Taki stan rzeczy ogranicza lub nawet eliminuje kredę z użycia jako napełniacza elastomerów.

* Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 7, 60-780 Poznań.

Poprawę parametrów fizykochemicznych kredy można osiągnąć przez zastosowanie metody (Pat. PRL 1990), w której surową kredę rozszlamowuje się w trójbębnowym szlamatorze z sitem, a następnie poddaje trójstopniowej klasyfikacji granulometrycznej w hydrocyklonach, na których oddziela się stanowiące odpad ziarna powyżej 20 μm .

Celem zrealizowania badań było wykorzystanie kredy ze złoża Kornica jako napełniacza kauczuku butadienowo-styrenowego. Otrzymywano jednak wulkanizaty gumowe o zbyt niskich parametrach wytrzymałościowych. Dlatego pojawiło się zagadnienie uaktywniania kredy na drodze jej powierzchniowej modyfikacji. W tym celu zastosowano związki proadhezyjne polepszające właściwości powierzchniowe kredy i zwiększające jej chemiczne powinowactwo do polimerów (Domka 1993).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

Badano kredę ze złoża Kornica, znajdującego się w woj. białopodlaskim w gminie Kornica. Przygotowano ją przez szlamowanie (usunięcie cząstek o większych wymiarach) i klasyfikację. Do badań użyto kredy wysuszonej i przesianej przez sito 63 μm . Skład chemiczny używanej kredy był następujący: CaCO_3 – 93,60%; części nierozpuszczalne (NR) – 3,65%; Fe – 0,037%; Cu – 0,013%; Mn – 0,013 %; CaO – 0,112%; H_2O – 0,20%, a ciężar właściwy wynosił 2,68 g/cm^3 .

Do modyfikacji powierzchni kredy kornickiej użyto kwasów tłuszczowych i ich soli (stearynian wapnia i magnezu), kwasu sorbowego, związków powierzchniowo czynnych (chlorek tetrabutylamonowy, dodecylosiarczan sodu, glikol polioksyetylenowy) oraz tytanianu izostearoilu.

2. Realizacja procesu modyfikacji powierzchni

Do modyfikacji powierzchni kredy użyto od 0,5–3,0 cz. wag. związków proadhezyjnych na 100 cz. wag. 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 emulgowano w wodzie przez dodanie wodorotlenku potasu.

Związki powierzchniowo czynne, zarówno jonowe jak i niejonowe, przygotowywano przez rozpuszczanie w wodzie. Tytanian izostearoilu rozpuszczano natomiast 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, 1983). Modyfikacji poddaje się ok. 1500 g kredy. Na tę ilość kredy przygotowano 300 cm^3 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.

3. Ocena stopnia modyfikacji powierzchni kredy

Określone parametry fizykochemiczne mogą być miarą stopnia modyfikacji powierzchni napelniacza. W badaniach wzięto pod uwagę następujące parametry: ciężar nasypowy i usadowy, punkt spływania (Norma 1961), ciepło zwilżania powierzchni kredy wodą i benzenem (Zielenkiewicz 1966). W celu oceny skuteczności modyfikacji dokonano również analizy mikroskopowoelektronowej. Posłużono się metodą jednostopniowej repliki (Krysztafkiewicz 1981). Obserwacje prowadzono w mikroskopie elektronowym JEM-7A prod. japońskiej.

4. Zastosowanie kredy niemodyfikowanej i modyfikowanej jako napelniacza kauczuku butadienowo-styrenowego

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).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1. przedstawiono parametry fizykochemiczne uszlachetnionej kredy kornickiej po modyfikacji w roztworach wodnych i niewodnych (w zależności od użytego związku proadhezyjnego) realizowanej w mieszarce po cyklu suszenia kredy w suszarce rozpryskowej. Wszystkie oznaczenia wykonywano po dodatkowym wysuszeniu próbek do wartości wilgotności poniżej 0,05% wody.

Gęstości nasypowe i usadowe kred przed i po modyfikacji są praktycznie jednako-
we, natomiast, jak wynika z tabeli 1, istotny wpływ na wartość punktu spływania ma modyfikacja, która raz jest większa, raz mniejsza, w zależności od rodzaju użytego czynnika modyfikującego i jego ilości. Hydrofobowość kredy jest ściśle związana z wartością punktu spływania i wzrasta, jeżeli do modyfikacji powierzchni kredy użyje się kwasu stearynowego, stearynianu magnezu, chlorku tetrabutylamoniowego i tytanianu izostearoilu. Zmierzone wielkości punktu spływania w tych przypadkach wyraźnie wzrastają (np. przy użyciu 2 cz. wagowych tytanianu KRTTS o 150%) w porównaniu z punktem spływania kredy niemodyfikowanej. Modyfikacja za pomocą kwasu sorbowego, glikolu polioksyetylenowego oraz dodecylosulfonianu sodu powoduje natomiast obniżenie wartości punktu spływania. Aby ocenić wydajność powierzchniowej modyfikacji uszlachetnionej kredy kornickiej za pomocą całej gamy związków proadhezyjnych, dokonano również pomiaru ciepła zwilżania powierzchni kredy wodą i

benzenem. Ciecze zwilżające do badania ciepła zwilżania dobrano tak, aby można określić powinowactwo kredy do wody (hydrofilność powierzchni) oraz do benzenu (hydrofobowość powierzchni).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne kredy kornickiej po modyfikacji różnymi związkami proadhezyjnymi
Physicochemical properties of Kornica chalk modified with different proadhesives agents

Rodzaj kredy	Ilość w/w	Gęstość nasypowa g/dm ³	Gęstość usadowa g/dm ³	Punkt spływania cm ³ /10 g	Hydrofobowość min
Niemodyfikowana	–	640	1240	5,7	30
Modyfikowana kwasem stearynowym	1	640	1250	7,0	>20
	2	620	1240	8,8	>20
	3	650	1280	9,3	>20
Kwasem sorbowym	1	630	1270	4,9	10
	2	620	1260	4,5	10
Polioksyetylenoglikolem PG-4000	1	650	1260	4,8	20
	2	650	1270	5,2	20
Dodecylosulfonianem sodu	1	680	1280	4,1	10
	2	680	1290	3,8	10
Chlorkiem tetrabutylamoniumowym	1	660	1280	7,2	>20
	2	690	1280	9,1	>20
Stearynianem magnezu	1	650	1260	10,0	>20
	2	640	1260	12,2	>20
Merkaptosilanem A-189	1	660	1240	6,0	30
	2	650	1280	6,2	30
	3	660	1260	6,4	30
KR TTS	0,5	640	1240	8,5	>20
	1	650	1250	11,4	>20
	2	650	1270	13,9	>20
	3	650	1280	14,8	>20

Wyliczono również tak zwany stopień hydrofobizacji powierzchni kredy N ze wzoru:

$$N = \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \cdot 100\%$$

gdzie:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni kredy modyfikowanej,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni kredy niemodyfikowanej.

Ponadto obliczono względne ciepła zwilżania powierzchni kredy zarówno wodą, jak i benzenem. Ciepła te obliczono w odniesieniu do powierzchni właściwej kredy. Z pewnym uproszczeniem przyjęto stałą wartość powierzchni właściwej kredy niemodyfikowanej (10,5 m²/g) i modyfikowanej. Ze względu na uciążliwość pomiarów powierzchni właściwej oznaczono ją dla kilku prób i stwierdzono, że praktycznie modyfikacja w sposób istotny nie wpływa na wartość powierzchni właściwej.

Wyniki pomiarów ciepła zwilżania i obliczeń wartości właściwych ciepł zwilżania oraz stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie modyfikowanej kredy kornickiej różnymi związkami proadhezyjnymi
Evaluation of Kornica chalk surface modification using proadhesive compounds

Typ	Ilość wt/wt	H_i^W	H_i^B	h_i^W	h_i^B	Stopień hydrofo- bizacji N %
		J/g	J/g	J/m ²	J/m ²	
Niemodyfikowana	–	5,40	5,95	0,51	0,56	–
Kwas stearynowy	1	4,90	6,90	0,46	0,66	13,8
	2	4,41	7,45	0,42	0,71	20,1
	3	3,96	8,12	0,38	0,77	26,7
Kwas sorbowy	1	6,02	6,30	0,57	0,60	5,6
	2	6,48	6,52	0,62	0,68	8,7
	3	6,90	6,87	0,66	0,65	13,4
Glikol PG-4000	1	6,00	6,35	0,57	0,60	6,3
	2	6,50	6,60	0,62	0,63	9,8
	3	7,01	6,94	0,67	0,66	14,3
Dodecylosulfonian sodu	1	5,21	6,30	0,50	0,60	5,6
	2	4,97	6,75	0,47	0,64	11,9
	3	4,70	7,25	0,45	0,69	17,9
Chlorek tetrabutylamonowy	1	4,80	7,12	0,46	0,68	16,4
	2	4,31	7,80	0,41	0,74	23,7
	3	3,85	8,52	0,37	0,81	30,2
Stearynian magnezu	1	4,90	6,98	0,46	0,66	14,8
	2	4,90	7,54	0,41	0,72	21,1
	3	3,92	8,31	0,37	0,79	28,4
Tytanian	1	4,70	7,25	0,45	0,69	17,9
	2	4,15	8,11	0,40	0,77	26,6
	3	3,60	8,96	0,34	0,85	33,6

H_i^W – ciepło zwilżania wodą,

H_i^B – ciepło zwilżania benzenem,

h_i^W, h_i^B – ciepła zwilżania odniesione do powierzchni właściwej.

Modyfikacja powierzchni kredy kwasem stearynowym, chlorkiem tetrabutylamonowym, stearynianem magnezu oraz tytanianem izostearoilu powoduje wyraźne zmniejszenie ciepła zwilżania powierzchni kredy wodą oraz wyraźne zwiększenie ciepła zwilżania powierzchni benzenem w porównaniu do podobnych wartości dla kredy niemodyfikowanej. Obserwuje się wyraźny efekt zmian wartości tych ciepł od ilości związku proadhezyjnego użytego do modyfikacji powierzchni kredy. Bardzo wyraźny wzrost stopnia hydrofobizacji występuje zwłaszcza po modyfikacji 1 cz. wag. związku proadhezyjnego. Dalsze zwiększenie ilości związku modyfikującego nie powoduje tak skokowych zmian stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy. Związki proadhezyjne, jak kwas sorbowy, glikol polioksyetylenowy oraz dodecylosulfonian sodu, powodują jednoczesny wzrost ciepł zwilżania powierzchni kredy wodą i benzenem, przy czym wzrost ciepła zwilżania powierzchni kredy benzenem jest w tym przypadku mniejszy aniżeli

podobny wzrost w przypadku związków proadhezyjnych pierwszej grupy. Związki te w pewnym stopniu powodują wzrost hydrofilności powierzchni ze względu na obecność grup wodorotlenowych w makrocząsteczkach tych związków, ale jednocześnie ze względu na obecność łańcuchów alkilowych przyczyniają się do wzrostu stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy. Tym można tłumaczyć niższe wartości stopnia hydrofobizacji powierzchni kredy, które obserwuje się po modyfikacji kwasem sorbowym, glikolem polioksyetylenowym, dodecylosiarczanem sodu. W celu udokumentowania korzystnych efektów modyfikacji powierzchni kredy wykonano badania aplikacyjne modyfikowanych kred w układzie z kauczukiem butadienowo-styrenowym Ker 1500.

W tabeli 3. przedstawiono wyniki badań fizykomechanicznych wulkanizatów gumowych napełnionych niemodyfikowaną lub modyfikowaną kredą.

Tabela 3. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów z kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych niemodyfikowaną i modyfikowanymi kredami kornickimi (do modyfikacji użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych)

Physico-mechanical properties of rubber Ker-1500 vulcanizates filled with unmodified and modified Kornica chalk (for modification used 2 wt/wt proadhesive compounds)

Rodzaj kredy	Optymalny czas wulkanizacji min	H °Sh	M-300 MPa	E _r %	E _i %	R _r MPa
Niemodyfikowana	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 tetra-butyloamoniowym	50	60	2,7	800	28	9,2
Silanem A-189	45	58	1,7	900	36	5,6
Tytaniumem KR TTS	40	60	4,1	800	22	10,5

W tabeli 3. podkreślono wpływ modyfikacji kredy wtedy, gdy użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych, przede wszystkim na wartości modułów oraz wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatorów gumowych. Jak można się zorientować, użyty do modyfikacji chlorek tetrabutylamoniowy oraz tytanian KRTTS (w ilości 2 cz. wag.) wpływają na wzrost wytrzymałości wulkanizatów na rozciąganie, zwiększając go o około 100% w stosunku do wulkanizatu napełnionego niemodyfikowaną kredą. Moduły, zwłaszcza wówczas, gdy zastosowano tytanian, wzrastają w jeszcze większym stopniu.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku badań opracowano sposób chemicznej modyfikacji powierzchni kredy ze złoża w Kornicy. Uzyskano równomierne pokrycie cząstek kredy środkami proadhezyjnymi przy minimalnym koniecznym zwilżeniu powierzchni podczas modyfikacji.

Badania aplikacyjne modyfikowanej kredy w mieszankach z kauczukiem butadienowo-styrenowym wykazały pozytywny wpływ modyfikacji na parametry wytrzymałościowe wulkanizatorów. Szczególny wpływ na poprawę wytrzymałości wulkanizatorów ma kreda modyfikowana tytanianem izostearolu w ilości 2 cz. wag. na 100 cz. wag. kredy.

LITERATURA

- DOMKA L. (1979), *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego strącanego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- DOMKA L., MARCINIEC B., KRYSZTAFKIEWICZ A. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat.PRL 115 671.
- DOMKA L. (1993), *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, *Colloid Polym. Sci.* **271**, s. 1091.
- DOMKA L. i in. (1990), *Sposób produkcji uszlachetnionej kredy technicznej metodą moką i kredy naturalnej i układ urządzeń do wykonywania tego sposobu*, Pat. PRL 149 192.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., WIECZOREK W., DOMKA L. (1981), *Zastosowanie mikroskopii elektronicznej w badaniach napętniaczy krzemionkowych*, *Polimery* **26**, s. 175.
- Norma Indyjska (1961), *Metoda oznaczania punktu spływania powierzchni kredy*, IZN-1958.
- ZIELENKIEWICZ W., KUSEK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania materiałów proszkowych*, *Przemysł Chemiczny* **45**, s. 247.

Domka L., (1994), Modified chalk from the Kornica deposit as a filler for elastomers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **28**, 187–193 (Polish text)

A possibility of employing chalk from the Kornica deposit as a filler butadiene-styrene rubber has been studied. Basic chemical and physico-chemical analyses of the chalk were performed. In order to upgrade purity and physico-chemical parameters, the chalk was subject to washing in a three-drum washmill equipped with a screen and to a three-stage granulometric classification. Chalk samples were modified with various adhesive compounds and isostearoil titanate was found to be the most efficient modifier. The chalk modified with isostearoil titanate contributes to obtaining the highest strength parameters of rubber vulcanizates.

Rudolf TOMANEC*, Jelica MILOVANOVIC*

MINERAL LIBERATION AND ENERGY SAVING STRATEGIES IN MINERAL PROCESSING

A thorough knowledge of ore textures will significantly allow the mineral technologist to predict the performance of the ore during a treatment operation and this could lead to improvements of the design of treatment processes. The characterization of textural properties of minerals is closely related to the process of their respective liberation. High probability prediction methods of the given mineral liberation have been applied to micrometric measurement results for textural characteristics of ore-contained minerals in the processes of ore grinding. The distribution of linear intercept lengths on polished sections of the parent ore gives a very useful characterization of the mineralogical texture such as grain and crystal aggregate sizes, specific surface areas, proximity index, contiguity index, etc. Frequency distribution, classified intercept lengths and sample means are provided, based on the identified lognormal distribution and the use of Gauss–Laplace integral probability function. The prediction of particle size to which ore should be ground for the desired mineral liberation, is given. Size ranges and percentages of liberated particles within these ranges were estimated by the probability calculus.

INTRODUCTION

Most industrial plants for mineral processing use mainly electric power. The principal concentration operations are virtually all physical in nature and involve: crushing and grinding, surface conditioning, physical separation (concentration) of minerals and de-watering processes such as thickening, filtering and drying. According to Cohen (1983), the total motive power consumption is in the range from 10 to 25 kW h/t made up roughly as follows: crushing 0.2 to 1.0 kW h/t, grinding 2.5 to 8.5 kW h/t, concentration 1.0 to 2.5 kW h/t and pumping 0.5 to 1.0 kW h/t. Crushing and grinding usually account for more than 30 to 50% of the total power used in the concentration process, but this can rise to as high as 70% for hard and/or finely dispersed and intergrown ores. Crushing is relatively cheap in energy terms, but grinding is the most energy-consuming step in mineral processing and the least efficient.

Mineral processing technologies are continuously improved, because deposits of rich ore bodies have been limited, mineral concentrations depleted or, in other words, the complexity of lower grade ore is growing in terms of extremely fine mineral dispersions and very complex intergrowths. Therefore, liberation of minerals from a low

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djusina 7, 11000 Belgrade, P.O.Box 162.

grade and texturally complex ore requires very fine grinding and, consequently, very high energy consumption. It has been estimated (Lowrison 1974) that only about 0.6% of the total electrical energy supplied to rod and ball mills actually is turned into the production of new mineral surface in grinding and, clearly, there is a big chance for significant improvements in grinding efficiency.

Figure 1 (after Kaplan 1987) shows the dramatic increase of grinding energy as the product size required for liberation decreases below about 100 μm .

The main purpose of grinding is mineral liberation from complex ores but for as large a grain size as possible.

Comminution (crushing and grinding) of an ore is an energy-consuming operation and it must be performed to achieve two goals:

1. To have the product not finer than necessary for the desired liberation.
2. To ensure that liberated product will not be further ground, that it is to be removed from further grinding.

Obviously it is very difficult directly to assess the mineral liberation percentage, but the desired particle size can be predicted as early as in the flowsheet design, because the product size directly depends on the grain size of the ground ore.

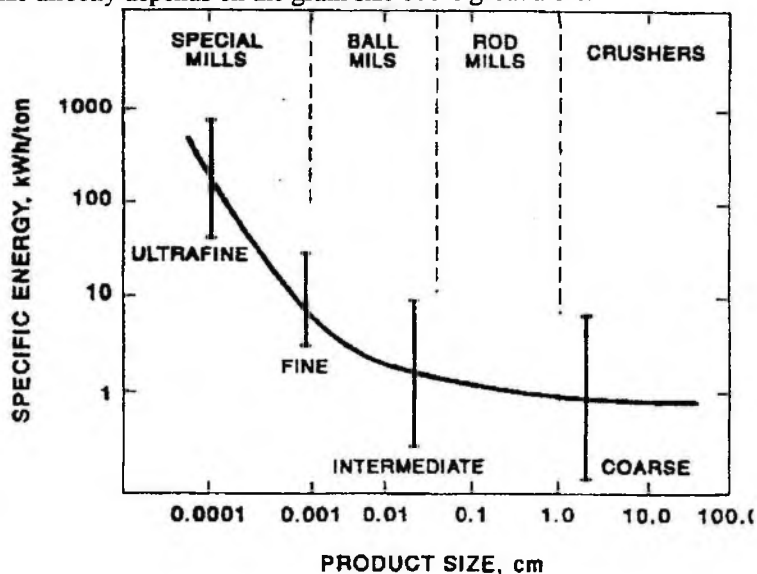


Fig. 1. The effect of product size on the specific energy required for comminution (Kaplan 1987)

EXPERIMENTAL WORK

While studying the feasibility of magnetite concentration from new small iron ore deposits, the major problem was how to eliminate appreciable amounts of accessory sulphides.

Magnetite mineralization of skarn included, along with fissures and fine cracks, the intergrowths of a later mineralization product: pyrrhotite and a significant quantity of undesirable arsenopyrite, interesting chalcopyrite, and insignificant lead and zinc sulphides. Another problem, besides this paragenetic mineral association unsuitable for processing, were complex intergrowths and textures. It was a fine grained magnetite mineralization in petrogenic, skarn minerals later intergrown with complex and likewise fine-grained sulphide veinlets.

This work aims to show micrometric measurements and to present the texture characterizations expressed in numerical data, unlike the descriptive methods used earlier, all aimed at a better understanding of the ore complexity and the elucidation of feasible mineral liberation for certain grinding grain size.

For quantification of various mineral properties, modern QEM*SEM image analyzer can be used, well equipped ore microscope fitted with an M.P.V. photometer or some other type of image analyzer.

MICROSCOPY – TEXTURE CHARACTERIZATION

For a satisfactory separation of mineral product (magnetite, chalcopyrite) from the ore, it is necessary, before crushing, to identify in the parent rock the characteristic of associated minerals: their size, crystal aggregate size, shape, type of growth, density and complexity of adjacent surfaces of mineral pairs, and other textural properties, percentage, and the like.

The Rosiwal–Schand method of examination was used in this work. The information resulting from measurements of linear intercepts of each mineral along a dense set of lines is the following:

- sum of intercept lengths across the grain of mineral *A*,
- total number of intercepts (grains) of mineral *A*,
- total traverse length across the specimen,
- total number of contacts between minerals *A* and *B* (areas of contact surfaces of associated minerals).

The information on linear intercept distribution, directly recorded during the experimental work on two-dimensional surfaces of polished sections, was used in equivalent stereological transformation into volumetric values of the given ore. It allowed the calculation of the following magnitudes:

- volume (and mass) percentage of identified minerals,
- morphology of grains or crystal aggregates,
- size of the crystal aggregates,
- specific surface area of the mineral,
- contiguity index (proximity index) of any two minerals in paragenesis,
- general textural characteristics of minerals in the ore.

MINERAL ASSOCIATION PROBABILITIES

Textural characterization of minerals contained in ore can be performed and represented by descriptive and accurate numerical data which is commonly more convenient for engineering purposes.

For a mineral liberation prediction based on microscopic examinations of the textural-structural properties of the ore, one must determine: the mode and degree of mineral intergrowth; the minerals which intergrow with useful minerals in the technological process, when the ore contains deleterious components.

Associations of the selected pairs of minerals may be expressed by the "contiguity index" or, as termed by some authors, "intergrowth or proximity index" which is approximately the same as the connectivity (Amstutz and Giger 1972). Where ground ore is concerned, this index is closely related to the free surface area of the selected mineral and its relationship with other associated minerals. The contiguity index relates the given grain surface area of the selected mineral and its total surface. This parameter is useful for parent ore, as the input processing material, to predict the mineral liberation, and even more for the analysis of liberation from comminuted ore to characterize the intergrown grains.

The coordination number has been extensively used in textural characterizations of various rocks (Amstutz and Giger 1972) and their classifications. Thus, the coordination number between A_i and A_k phases is given by the relation:

$$K_{(A_i A_k)} = \frac{N_{(A_i A_k)}^N}{N_{(A_i)}^N N_{(A_k)}^N}$$

where

$N_{(A_i A_k)}$ – number of contacts between A_i and A_k ,

N – total number of investigated grains,

$N_{(A_i)}$ – number of grains A_i ,

$N_{(A_k)}$ – number of grains A_k .

Contiguity index of mineral A to mineral B can be written (Jones and Barbery, 1975) as:

$$V_{A/B} = S_{A/B}/S_A = S_{V(A,B)}/S_{V(A)}$$

or

$$P_{A/B} = S_{A/B} \cdot 100/S_A \quad (\%)$$

where

$V_{A/B}$ – proximity index,

$S_{A/B}$ – surface area of A in contact with B ,

S_A – total surface area of mineral A ,

$S_{V(A,B)}$ – specific surface area of A in contact with B (i.e. the contact area per unit volume of A),

$S_{V(A)}$ – specific surface area of A ,

$P_{A/B}$ – proximity index of minerals A and B (%).

The specific surface area of mineral is calculated from the relation

$$S_{V(A)} = S_{(A)}/V_{(A)} = 4/\bar{L}_{(A)}$$

where

$S_{V(A)}$ – specific surface area of mineral A ,

$S_{(A)}$ – total surface of mineral A ,

$V_{(A)}$ – volume of A ,

$\bar{L}_{(A)}$ – mean intercept length on mineral A .

Along a set of parallel lines across the surface of an ore polished section, volume percentages of minerals were measured and their textures characterized, and the number of contact points, both internal and external, on the set lines was registered. The number of transitions from one phase to another, or one mineral into another, was registered with the purpose of defining mineral association across the contact areas of mineral grains in the analyzed material.

Sizes of contact areas of this association mineral pairs, as an important textural characteristic, are expressed by the contiguity index. A statistical processing of results (density of contact points) was used to calculate areas of direct contacts between mineral pairs in the analyzed ore. The measured frequencies of direct contact surface areas are given in Tab. 1.

Table 1. Intergrowth index of minerals contained in ore

	Fe ₃ O ₄	FeS	CuFeS ₂	FeAsS	Gangue min.	S, %
Fe ₃ O ₄		4.41	0.61	0.67	94.31	100
FeS	16.5		8.21	5.22	70.52	100
CuFeS ₂	18.18	66.67			15.15	100
FeAsS	14.94	32.18			52.88	100
Gangue min.	80.92	16.62	0.44	2.02		100

The results given in Tab. 1 show the following: magnetite intergrowth with pyrrhotite is 4.41%; magnetite intergrowth with chalcopyrite is 0.61%; magnetite intergrowth with arsenopyrite is barely 0.67%; and magnetite intergrowth with gangue is the highest, 94.31%. Likewise, other mineral proportions in the ore can be read from Tab. 1. Quite indicative are chalcopyrite intergrowth with pyrrhotite of 66.67% (pyrrhotite concentrate should therefore have the highest chalcopyrite percentage), or arsenopyrite with gangue of 52.87% (which indicates a feasible removal of this deleterious material together with the gangue).

The calculated contiguity indices suggest the behaviour of the ore in crushing and grinding, the behaviour of each mineral during its liberation, and the effects of processing on the concentrate.

From the measurements on polished sections, the percentages of minerals contained in ore and their respective contiguity indices, the following can be deduced:

- upon the size reduction to the desired grinding fineness and the magnetite liberation, the highest intergrowth content in magnetite concentrate is that of magnetite–gangue, which decreases with the finer particle grinding; the same goes for pyrrhotite,
- intergrowth occurrence is much lower with arsenopyrite,
- intergrowths with chalcopyrite are fewer.

The contiguity index for magnetite/arsenopyrite intergrowth is very low due to the absence of a direct contact (genetic bond) of the two minerals. The new quantities of sulphide minerals (arsenopyrite and chalcopyrite) provided by sulphidization along fissures in magnetite do not come in contact with magnetite.

MINERAL LIBERATION PREDICTION

The known value of the contiguity index for the given mineral can be used to deduce other ore characteristics. The empirical expression relating the *degree of liberation for the given (selected) mineral phase (α)* and the *specific surface area* (Steiner 1975) is the following:

$$L_{\alpha}(D) = 1 - S_{V_{\alpha}}^{(i)}(D)/S_{V_{\alpha}}^{(e)}(D)$$

$$S_{V_{\alpha}}^{(e)}(D) > S_{V_{\alpha}}^{(i)}(D)$$

where

$L_{\alpha}(D)$ – proportion of α that is liberated at particle size (D),

$S_{V_{\alpha}}^{(i)}(D)$ – interfacial α/β area per unit volume of α for particles of size (D),

$S_{V_{\alpha}}^{(e)}(D)$ – external surface area of α per unit volume of α for particles of size (D).

Most of these (free) areas in the above relation can be estimated from either linear or planimetric measurements as mentioned earlier. It may be used to estimate the liberation by stereologic method following the expression (Steiner 1975):

$$L_{\alpha}(D) = 1 - B_{\alpha}^{(i)}(D)/B_{\alpha}^{(e)}(D) = 1 - I_{\alpha}^{(i)}(D)/I_{\alpha}^{(e)}(D)$$

where

$B_{\alpha}^{(i)}(D)$ – boundary length of α/β interfaces measured on sections through particles of size (D),

$B_{\alpha}^{(e)}(D)$ – boundary length of α /matrix interfaces measured on sections through particles of size (D),

$I_{\alpha}^{(i)}(D)$ – number of intersections of a test line with α/β interfaces for particles of size (D),

$I_{\alpha}^{(e)}(D)$ – number of intersections of a test line with α /matrix interfaces for particles of size (D).

King's prediction method has been used, as a comparison method, in this paper. Through a mathematical analysis he claimed that the proportion of particles that are

liberated is equal to the probability that the largest possible probe through the particles is liberated. The fractional liberation of minerals (Tab. 3) was calculated using King's equation

$$L_m(D) = 1 - 1/\mu_m \int_0^{D_m} \{1 - N(l/D)\} \{1 - F_m(l)\} dl \quad (1)$$

IDENTIFICATION OF THE DISTRIBUTION LAW

To be able to identify the law of linear intercept lengths of magnetite grain size distribution, principal statistical values had to be calculated for the arranged and classified sets. Based on the values obtained for mathematical expectations, central moments, asymmetry and excesses, the distribution of intercept lengths or magnetite grain sizes corresponded to the log-normal distribution law. This may help us to calculate, using the theory of probability calculus and applying Gauss-Laplace function, the probability of free magnetite grain occurrence in each size class, from ore ground to the desired fineness.

Statistical processing of linear intercepts, expressed in the logarithmic form, is summarized in Tab. 2.

Table 2. The analysis of linear intercepts length across magnetite

Intercept category μm	Number of intercept f_i	Class limits l_{ig}	Class centre \hat{l}_{ig}	$\hat{l}_{ig} \cdot f_i$	$\Delta^2 \cdot f_i$	$\Delta^3 \cdot f_i$	$\Delta^4 \cdot f_i$
4-6.3	2	0.6-0.8	0.7	1.4	1.805	-1.715	1.629
6.3-10.1	38	0.8-1.0	0.9	34.2	21.375	-16.031	12.023
10.1-15.9	81	1.0-1.2	1.1	89.1	24.5	-13.476	7.412
15.9-25.2	284	1.2-1.4	1.3	369.2	34.79	-12.177	4.262
25.2-40.0	281	1.4-1.6	1.5	421.5	6.323	0.948	0.142
40.0-63.4	186	1.6-1.8	1.7	316.2	0.465	0.023	0.001
63.4-100.5	284	1.8-2.0	1.9	539.6	17.75	4.438	1.109
100.5-159.0	138	2.0-2.2	2.1	289.8	27.945	12.575	5.659
159.0-252.4	94	2.2-2.4	2.3	216.2	39.715	25.815	16.78
252.4-400.0	18	2.4-2.6	2.5	45	13.005	11.054	9.396
400.0-633.95	1	2.6-2.8	2.7	2.7	1.102	1.158	1.216
633.95-1004.75	1	2.8-3.0	2.9	2.9	1.562	1.953	2.441
Σ	1408		2327.8			12.668	62.07

Statistically processed results of linear intercept measurements for magnetite and the identified distribution law gave the following parameters: mean chord length (grain size) $\bar{l}_{ig} = 1.65$ ($l = 45 \mu\text{m}$); standard deviation $\sigma^2_{ig} = 0.3678$ ($\sigma = -2.33 \mu\text{m}$); variation $V_{ig} = 1.33238$ ($V = 2.50\%$); the third central moment $m_{3,ig} = 0.0089975$ ($m_3 = 1.0209$);

skewness $A_{lg} = 0.181 A/\sigma_A^3 = 2.718 < 3$, ($A = 1.5171$); the fourth central moment $m_{4lg} = 0,044084$ ($m_4 = 1.1067$); kurtosis $E_{lg} = m_4/s^4 = -0.591$; $E/\sigma_E = 2.263 < 3$, ($E = 0.25666$).

The intercept length distribution for magnetite was identified as log-normal distribution.

Magnetite grain size distribution in the parent ore was identified using the distribution of linear intercepts for magnetite (calculation of mean geometric value of grain diameter, central moments, asymmetry, excesses and the set tests) as equivalent to the log-normal distribution. This would be used further besides employing the theory of probability and using Gauss–Laplace function of normal distribution to evaluate the probability of free magnetite grain occurrence in each size class of the ore ground to the desired fineness. The selected size, on which the liberation degree is to be predicted, is the mean geometric value of the magnetite crystal size or ore grain size.

Measurements on a set of ore polished sections by Rosiwal–Schand method and statistical processing of linear intercept of magnetite grain size distribution gave principal data on textural characteristics (average grain size, frequency and types of intergranular mineral contacts) of the parent ore.

PREDICTION MODEL

A prediction of mineral liberation in ore grinding was possible on the basis of the identified distribution law (distribution of linear intercept) and modelling the mineral texture.

Table 3 summarizes data processing on the example of the main ore mineral, magnetite, and the use of Gauss–Laplace probability function for magnetite grain size measurement results.

For the prediction given in Tab. 3, the probability function used was the following

$$F(d) = \left[\exp \left\{ - \left(\log d - \log \bar{d} \right)^2 / 2(\log \sigma)^2 \right\} \right] / \{ \log \sigma (2\pi)^{1/2} \} \quad (2)$$

where

$F(d)$ – normal distribution (probability) function,

d – grain size diameter,

\bar{d} – geometric mean intercept ($d = 1$),

σ – standard deviation.

For an average magnetite grain diameter of 66.45 μm , or the ore ground to the same or similar mean diameter (D_c), the expected magnetite liberation is 100% for grain size less than 6.3 μm ; 79% for all grains up to 10.1 μm ; 72% for sizes up to 25 μm ; 41% for sizes up to 63.4 μm ; and only 1% for grain sizes exceeding 634 μm .

The above data refer to *complete grain liberation* of magnetite crystal aggregates.

This concept of mineral liberation prediction model estimates free magnetite grain occurrence probability for any mean grain diameter. A predicted high probability of

Table 3. The prediction of mineral liberation

Grain size μm	Frequency Σf_i	Z-trans- formation Z_i^{1*}	Normal distribution $F(Z_i)^{2*}$	Probability $P_{i < D_c}^{3*}$	Probability $P_{i > D_c}^{3*}$	Inverse probability $q = 1 - P_i^{4*}$	Theoretical probable number of liberated grains	Observed number of ore grains that are liberated	The expected proportion of magnetite that is probably liberated at particle size $D_c = 66.72 \mu\text{m}$	King's (1979) fraction liberation Equation (1)
4.0-6.3	2	-3.05682	0.4988	0.0012	0.9988	0.0012	2/1408	2/1408	100%	0.97
6.3-10.1	40	-2.51303	0.4939	0.006	0.9939	0.006	8/1408	40/1408	79%	0.91
10.1-15.9	121	-1.96923	0.4756	0.0244	0.9756	0.0234	34/1408	121/1408	72%	0.83
15.9-25.2	405	-1.45544	0.4222	0.0778	0.9222	0.0778	109/1408	403/1408		0.71
25.2-40.0	686	-0.88164	0.2106	0.2894	0.7106	0.2894	407/1408	686/1408	41%	0.58
40.0-63.4	872	-0.33785	0.1331	0.3669	0.6331	0.3669	516/1408	872/1408		0.42
63.4-100.5	1156	-0.20595	0.0832	0.4169	0.5832	0.5832	587/1408	1156/1408	29%	0.27
100.5-159.0	1294	0.74974	0.2734	0.2266	0.7734	0.7734	1089/1408	1294/1408	15%	0.15
159.0-252.4	1388	1.29354	0.3015	0.1985	0.8015	0.8015	1128/1408	1388/1408	18%	0.08
254.4-400.0	1406	1.83733	0.4671	0.0329	0.9671	0.9671	1362/1408	1406/1408	3%	0.05
400.0-633.9	1407	2.38112	0.4913	0.0087	0.9913	0.9913	1396/1408	1407/1408	1%	0.03
633.9-1004.7	1408	2.92492	0.4982	0.0018	0.9982	0.9982	1405/1408	1408/1408	0%	0
Σ	1408									

$$1^* Z_i = (\hat{l}_{ig} - \bar{l}_{ig}) / \sigma_{ig}$$

2* Normal distribution function $F(Z_i)$

3* Probability values $P_{i < a} = 0.5 - F(Z_i)$;

4* Inverse probability $q = 1 - P_i$

5* Mean chord length D_c (66.72 μm)

$$P_{i < a} = 1 - P_{i > a}; \quad a < D_c$$

magnetite liberation will thus be possible for any size (D_c) at varied grinding fineness. The total magnetite liberation will certainly be much higher, and consequently the efficiency of concentration should also be higher, but the product will be of a lower grade due to the intergrown magnetite grains.

The predicted magnetite liberation probabilities, for different grinding sizes, have been verified by experiments on a Davis magnetic analyzer for separation of high magnetic minerals.

The magnetic fraction contained free grains of magnetite and pyrrhotite as well as magnetite or pyrrhotite grains intergrown with other minerals. This is so because separation in the magnetic field is dependent on the magnetic susceptibility of grains, not on the grain mineral composition or its being free or intergrown.

The analysis on a Davis analyzer was in terms of the grinding grain size. Five separation tests were performed for grinding sizes of 19.79%; 42.79%; 56.24%; 79.20%; 90.99% of class $-41+0 \mu\text{m}$. The obtained percentages of magnetic and nonmagnetic fractions per size classes ascertained a high proximation of the predictions.

CONCLUSIONS

Mineral liberation is accomplished by grain size reduction (ore grinding) until the grain (crystal aggregates) of the desired mineral have become separated and free from accessory minerals in the degree to be efficiently concentrated into a product of specific qualities and for a satisfactory utilization.

A significant liberation will begin only when the mean size of particles has become of the same or lower magnitude than the mean size of grains (crystal aggregates) in the ore.

At present, mainly extremely fine grinding of ore is needed requiring large quantities of energy. Therefore, the size reduction should be achieved for two purposes:

a) to avoid reduction greater than necessary for the desired degree of liberation, and
b) to assure that liberated material will not be further reduced, i.e. to have the liberated materials removed as quickly as possible from the process of further grinding.

Keeping the grain sizes as large as possible was tested in various treatments of metallic ore for the best result of mineral liberation and other advantages of the process.

It has been stated (Lowrison 1974) that only about 0.6% of the electrical energy supplied to rod and ball mills actually goes into the production of new mineral surface in grinding and, clearly, there is room for significant improvements in grinding efficiency.

The strategy of energy saving in mineral processing operations calls for prediction of the liberation percentage at the given grinding fineness, based on the textural characterization data (contiguity index, liberation prediction), as early as the flowsheet design or optimization and process control.

REFERENCES

- AMSTUTZ G.C., GIGER H. (1972), *Stereological methods applied to mineralogy, petrology, mineral deposits and ceramics*, Journal of Microscopy, Vol. 95, pp. 145–164.
- COHEN H.E. (1983), *Energy usage in mineral processing*. Trans.I.M.M. (sec. C), 92, pp. C160–C164.
- JONES M.P., BARBERY G. (1975), *The size distribution and shapes of mineral in multiphase materials: particle determination and use in mineral process design and control*, Proceed. of XI Intern. Min. Process. Congr., (Cagliari), Ente Minerario Sardo, pp. 977–997.
- KAPLAN L.J. (1987), *Research and development on size reduction is urged to save energy*. Chem. Eng., 28, pp. 33–34.
- KING R.P. (1979), *A model for the quantitative estimation of mineral liberation by grinding*, Int. J. Miner. Process, 6, pp. 207–220.
- LOWRISON G.C. (1974), *Crushing and grinding: The size reduction of solid materials*. Butterworths, London, p. 60.
- STEINER H.J. (1975), *Liberation, kinetics in grinding operations*, Proceed. of XI Intern. Min. Process. Congr., (Cagliari), Ente Minerario Sardo, pp. 35–58.

Tomanec R., Milovanovic J., (1994), Uwalnianie minerałów oszczędność energii w przeróbce surowców mineralnych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 195–205

Rzetelna wiedza o strukturze mineralogicznej rud pozwala technologom przeróbki kopalni przewidywać efekty kontroli procesów przeróbki. Uwalnianie minerałów jest ściśle związane ze strukturą mineralną rud. W pracy przedstawiono metodę, dzięki której można przewidzieć efekty uwolnienia minerałów, charakteryzuje się ona wysokim stopniem prawdopodobieństwa. W metodzie tej użyto wyników pomiarów mikrometrycznych własności strukturalnych minerałów zawartych w rozdrabnianej rudzie. Zauważono, że rozkład długości odcinków liniowych na zglądzie macierzystej skały daje bardzo użyteczną charakterystykę tekstury mineralogicznej, obejmującą wielkości ziarn i agregatów krystalicznych, powierzchnię właściwą, współczynniki bliskości współczynnik sąsiedztwa. Rozkłady długości odcinków oraz średnich w próbce opisano rozkładem logarytmo-normalnym i Gaussa–Laplace’a. Wykazano, że można przewidzieć wielkości ziarn, do których powinno doprowadzić rozdrabnianie dlażądanego uwolnienia minerałów. Zakres wielkości ziarn i stopień ich uwolnienia wewnątrz tych zakresów zostały oszacowane za pomocą rachunku prawdopodobieństwa.

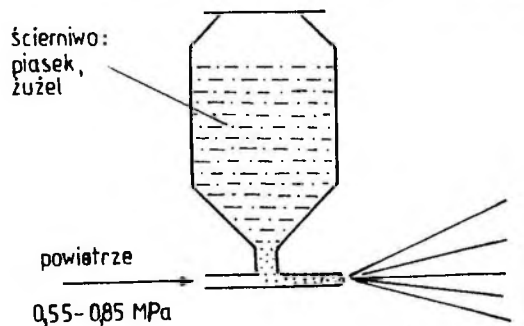
Jerzy RZECZUŁA*

GOSPODARCZE WYKORZYSTANIE ODPADOWEGO ŚCIERNIWA Z ŻUŻLA POMIEDZIOWEGO

Do strumieniowo ściernego czyszczenia materiałów i konstrukcji metalowych dotychczas głównie są stosowane piaski i żużle pomiedziowe. Po użyciu stanowią one odpad, usuwany zwykle na wysypiska komunalne. Przykładowo szacuje się, że w aglomeracji Trójmiasta powstaje rocznie ok. 100 000 t tych odpadów. Należy uznać, że możliwość wykorzystania tych odpadów, np. zastąpienie nimi kopalnych surowców mineralnych ma istotne znaczenie. Zbadano wybrane właściwości tych odpadów i niektóre zastosowania z uwzględnieniem ochrony środowiska.

1. WSTĘP

Do strumieniowo-ściernego czyszczenia materiałów i konstrukcji metalowych, obecnie w kraju najczęściej stosowane są piaski, w mniejszej ilości żużle pomiedziowe, a w dalszej kolejności elektrokorund, ścierniwo stalowe i inne (rys. 1.).



Rys. 1. Czyszczenie strumieniowo-ściernie

Chamer R. (1980) wskazuje na możliwość stosowania żużli pomiedziowych m.in. do czyszczenia. Szyrle W. i Kuszczak A. (1981) porównywali właściwości ziarn żużla pomiedziowego z innymi ścierniwami. W latach późniejszych problem ten był tematem kilku dalszych prac (Chamer R. 1986; Woźniak K., Szyrle W. 1986; Szyrle W., Woźniak K. 1988; Chamer R. i in. 1988). Ścierniwo z żużla pomiedziowego o nazwie „polgrit” przedstawili w swoim opracowaniu Chamer R. i Orski J. (1992). Wpływ pyłu z żużla pomiedziowego na organizmy żywe badał wraz z zespołem Szymkiewicz K. (1984).

* Politechnika Gdańska, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk.

Znacznie korzystniejsze w porównaniu z piaskiem cechy żuźla pomiedziowego pozwalają przewidywać, że w przyszłości wspomniany żuźel może stać się ścierniwem dominującym w czyszczeniu materiałów i konstrukcji metalowych (tab. 1.).

Tabela 1. Wybrane właściwości ścierniwa żuźla pomiedziowego i piasku

Wybrane własności	Żuźel	Piasek
Twardość wg Mohsa	ok. 8	ok. 7
Gęstość g/cm ³	2,95	2,60
Zapylenie	małe	duże
Pylica krzemowa	nie	tak
Efektywność czyszczenia	duża	mała
Ziarna	ostrokrawędziste	obtoczone

Zużyty odpadowy żuźel na ogół jest dotychczas usuwany na wysypiska komunalne. Ze względu na skład chemiczny, poza typowymi komponentami występującymi w surowcach i materiałach glinokrzemianowych, w żuźlu pomiedziowym znajdują się m.in. takie składniki, jak Zn, Cu, Pb i inne. Mogą one być wymywane przez wody opadowe i w postaci roztworów zatruwać wody gruntowe i głębinowe, glebę i ziemię wokół miejsc ich składowania. Według Dz. U. nr 116 (1991) uznaje się, że wymywalność przez wodę podanych składników nie może być większa niż: Zn – 2,0 mg/dm³, Pb – 0,5 mg/dm³, Cu – 0,5 mg/dm³.

Problem ten jest szczególnie istotny w odniesieniu do żuźla odpadowego, który w porównaniu z materiałem wyjściowym (ziarna powyżej 0,4 mm), zawiera znaczną ilość ziarn bardzo drobnych, do tzw. pyłów włącznie. Odpady żuźlowe zawierają ponadto najczęściej powłoki malarskie, czyszczony materiał i inne. Składniki te mogą bardzo niekorzystnie oddziaływać na środowisko wokół miejsc składowania odpadowych żuźli. Przykładowo, niektóre stocznie Trójmiasta (budujące statki), obecnie zużywają ok. 25 000 t/rok ścierniwa z żuźla pomiedziowego. Ilość ta może wzrosnąć do ok. 100 000 t/rok, lecz zakłady przemysłowe wzbraniają się przed stosowaniem tego materiału, gdyż dotychczas :

- powstające odpady zagrażają środowisku
- w porównaniu z piaskiem znaczny jest koszt składowania tych odpadów – według Dz. U. nr 125 (1991) – 100 000 zł/t.

Te dwie główne przyczyny są powodem tego, że w znacznej liczbie zakładów przemysłowych preferowanym ścierniwem jest piasek. Zastąpienie piasków żuźlami pomiedziowymi (oraz gospodarcze wykorzystanie odpadów żuźla pomiedziowego) może przynieść dodatkowo bardzo wymierne korzyści :

- zwiększy pojemność przepelniających się wysypisk komunalnych o wykorzystaną ilość odpadowego żuźla
- ochroni zwykle lokalne zasoby piasków stosowanych jako ścierniwo
- ochroni zasoby piasków i innych surowców mineralnych, jeśli zastąpi się je odpadowymi żuźlami w pewnych działach gospodarki, w sposób bezpieczny dla środowiska
- zakładom oszczędzi dużych kosztów za składowanie odpadów na wysypiskach komunalnych

– zwiększy się gospodarcze wykorzystanie odpadu przemysłowego jakim jest żużel pomiedziowy.

Należy również uznać, że ze względu na ciągle rosnące koszty transportu, odpadowe ścierniwo z żużla pomiedziowego powinno być wykorzystywane w miejscu jego powstawania lub w niedalekiej odległości.

Dotychczasowe prace nad gospodarczym wykorzystaniem żużla pomiedziowego dotyczą materiału w pewnym stopniu innego, co poprzednio podkreślono, niż odpadowe ścierniwo. Badano możliwość wykorzystania żużla pomiedziowego w drogownictwie (Badziąg M. 1974, Duszyński A. i in. 1982, Suwała E. 1985). Żużlem pomiedziowym próbowano zastąpić żwir w betonach – Sidorowicz J. (1974), Derdacka A. i in. (1975) Wieja K. (1979) analizowali możliwość wykorzystania żużla pomiedziowego w produkcji cementu. Chamer R. (1980) wskazywał na wykorzystanie żużla pomiedziowego w ceramice. Żużel pomiedziowy był badany ze względu na możliwość użycia go do produkcji materiałów i narzędzi ściernych – Szyrle W. i Woźniak K. (1988), Grot K. i Oleska-Kapłoniak J. (1989), Herman D. i Pluta Z. (1989), Słowiński B. (1989).

Spśród tych, już wytyczonych, kierunków utylizacji badaniom poddano niektóre z nich, uwzględniając specyfikę odpadowego ścierniwa, ochronę środowiska i lokalne możliwości.

2. ODPADOWE ŚCIERNIWO Z ŻUŻLA POMIEDZIOWEGO

W przemyśle stoczniowym zalecane jest określone uziarnienie żużla pomiedziowego do strumieniowo-ściernego czyszczenia (tab. 2.).

Tabela 2. Zalecane uziarnienie żużla pomiedziowego

Według BN-87/4268-01		Według <i>Instrukcji technologicznej czyszczenia konstrukcji okrętowych...</i> (1985)	
Klasa ziarnowa mm	%	Klasa ziarnowa mm	%
< 0,4	≤ 10	0,40–0,50	< 20
0,4 – 2,5	≥ 80	0,50–1,25	> 65
> 2,5	≤ 10	1,25–2,50	< 15

W żużlu o takim uziarnieniu wymywalne składniki toksyczne zazwyczaj nie przekraczają najwyższych dopuszczalnych stężeń. Po procesie obróbki ulega on jednak rozdrobieniu i zostaje wzbogacony w powłokę malarską i częściowo w obrabiany materiał. W stoczniach budujących statki, do czasowej ochrony przed korozją materiałów i konstrukcji metalowych, dotychczas stosuje się farby epoksydowo-cynkowe zawierające do ok. 70% pyłu metalicznego cynku. Po wybudowaniu kadłuba statku, powłoka tej farby grubości ok. 100 µm musi być całkowicie usunięta w sposób podany we wstępie. Dotychczasowa organizacja pracy i stosowane narzędzia pozwalają w zasadzie na jednorazowe użycie ścierniwa. W bardzo małym

stopniu, do czyszczenia detali w komorach, jest ono jednak używane kilkakrotnie. Wzrasta wówczas niepomierne zapylenie wokół stanowiska i rozdrobnienie odpadowego żuźla.

Zużycie ścierniwa żuźlowego na oczyszczenie 1m² konstrukcji metalowej wynosi 30–60 kg. Przeciętna masa powłoki malarskiej do czasowej ochrony wynosi ok. 0,1 kg/m². Z tego wynika, że żużel odpadowy może być zanieczyszczony powłoką malarską w przybliżonych ilościach podanych w tabeli 3.

Tabela 3. Przybliżona, obliczona zawartość powłok malarskich w żuźlu odpadowym i wprowadzonego cynku

Zużycie żuźla kg/m ²	Zawartość powłok w żuźlu odpadowym %	Ilość cynku w żuźlu odpadowym (w powłoce malarskiej) %	Zawartość powłoki żywicznej %
30	0,33	0,23	0,10
40	0,25	0,18	0,07
50	0,20	0,14	0,06
60	0,17	0,12	0,05

W żuźlach pomiedziowych występuje ok. 0,15% cynku, a więc żużel odpadowy zostaje wzbogacony o ten składnik do sumarycznej ilości ok. 0,35%.

W operacji czyszczenia pierwotne ziarna żuźla ulegają w dużym stopniu rozdrobnieniu. W tabeli 4. podano uziarnienie odpadowego ścierniwa żuźlowego pobieranego w stoczni w różnych okresach i z różnych miejsc.

Tabela 4. Skład granulometryczny żuźli odpadowych

Klasa ziarnowa mm	Wychody klas ziarnowych w badanych próbkach, %							
	a	b	c	d	e	f	g	średnio
> 2,00	0,66	0,38	0,20	1,51	0,40	0,40	0,46	0,6
2,00–2,60	1,41	0,97	0,57	1,15	1,23	0,66	1,53	1,1
1,60–1,25	2,62	2,28	1,44	2,38	2,28	1,22	3,41	2,2
1,25–1,00	3,94	3,05	2,25	3,87	3,87	2,10	4,94	3,4
1,00–0,80	10,93	9,44	6,76	10,79	11,52	6,69	11,62	9,7
0,80–0,50	16,97	16,05	12,04	18,40	17,82	15,17	18,32	16,4
0,50–0,40	10,02	8,96	8,53	11,60	10,03	9,88	12,12	10,2
0,40–0,315	8,90	9,34	9,46	9,02	9,36	9,43	9,13	9,2
0,315–0,16	22,94	25,45	28,08	22,73	24,27	26,96	20,97	24,5
0,16–0,071	14,81	16,40	20,14	12,56	13,41	17,78	12,00	15,3
< 0,071	6,80	7,68	10,54	6,00	5,82	9,68	5,50	7,4

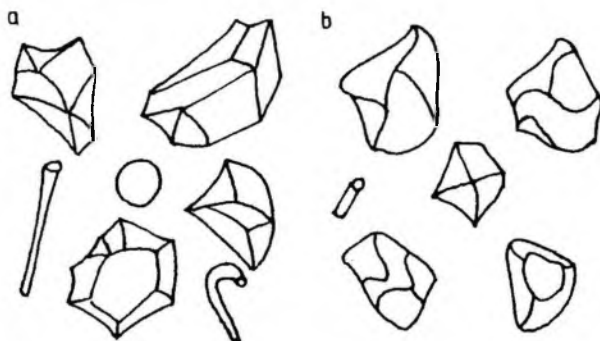
Przedstawione wyniki wskazują, że:

– w odpadowym żuźlu występuje powyżej 48% ziarn większych od 0,4 mm, a więc ziarn stosowanych jako ścierniwo

– makroskopowe obserwacje pozwalają stwierdzić, że frakcje powyżej 0,4 mm nie zawierają zanieczyszczeń, z czego wynika, że gromadzą się one we frakcjach poniżej 0,4 mm.

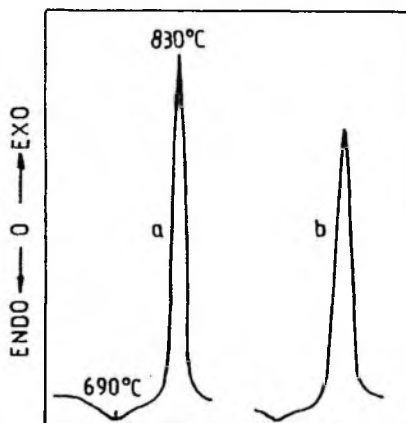
Ponadto, makroskopowe badania odpadowych żużli wskazują na zmienioną morfologię ziarn. W ścierniwie żużlowym (przed użyciem) występują głównie ostrokrawędziste, izometryczne ziarna, ale dodatkowo obecne są również perełki szkła żużlowego, ziarna w postaci pręcików i igiełek szkliva.

W żużlu odpadowym brak niemal perełek szkła, pręcików i igiełek szkliva – zostały one prawie całkowicie zniszczone. Ostrokrawędziste ziarna zostały częściowo zaokrąglone, szacunkowo w ilości ok. 20% (rys. 2.).



Rys. 2. Morfologia ziarn żużla pomiedziowego
 ϕ 0,5–1,0 mm: a – świeżego, b – odpadowego

Makroskopowa ocena frakcji wyższych od 0,4 mm pozwala wnioskować, że są one zubożone w fazę szklistą. Dotychczas wykonane badania rentgenograficzne nie pozwoliły na jednoznaczną ocenę tego wniosku, natomiast potwierdziła to analiza termiczna (rys. 3.).



Rys. 3. Efekty cieplne krystalizacji (DTA) fazy szklistej żużla pomiedziowego
 ϕ 0,4–1,6 mm: a – świeżego, b – odpadowego

Efekt cieplny krystalizacji fazy szklistej żużla świeżego jest większy niż w przypadku żużla odpadowego – można to wiązać tylko z większą zawartością szkła w żużlu świeżym w porównaniu z odpadowym dla granulacji powyżej 0,4 mm.

We wstępie wspomniano o szkodliwym wpływie na środowisko niektórych wymywalnych przez wodę składników żużla. Dlatego zbadano stężenia głównych metali ze szczególnym uwzględnieniem cynku (tab. 5.).

Tabela 5. Wymywalne składniki toksyczne z żużla odpadowego
mg/dm³

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Zbadane stężenie
Zn	2,0	0,80
Pb	0,5	0,28
Cu	0,5	0,30

Określone ilości wymywalnych składników mieszczą się w zakresie stężeń dopuszczalnych. Należy jednak zauważyć, że w stosunku do miedzi i ołowiu zbliżają się one do wartości granicznych. Przedstawione wyniki odnoszą się do badań prowadzonych w środowisku wody destylowanej. Woda o większej kwasowości (kwaśne deszcze) może spowodować przekroczenie dopuszczalnych stężeń. Niepełne jeszcze badania żużli odpadowych wskazują, w jak znacznym stopniu mogą one zatruwać środowisko.

W podanych rozważaniach pominięto stocznie remontowe, z których odpadowe ścierniwo zanieczyszczone będzie zupełnie innymi rodzajami powłok malarskich (w tym bardzo toksycznych) oraz w znacznym stopniu skorodowaną konstrukcją metalową (stale, zawierające inne, poza omówionymi, metale toksyczne).

3. WARUNKI GOSPODARCZEGO WYKORZYSTANIA ODPADOWEGO ŚCIERNIWA ŻUŻLOWEGO

Dotychczasowe prace wskazują, że żużle pomiedziowe mogą być gospodarczo wykorzystane w:

- drogownictwie
- produkcji cementu
- ceramice
- produkcji materiałów i narzędzi ściernych
- czyszczeniu strumieniowo-ściernym.

W cytowanych we wstępie pracach opisano jednak sposoby zastosowania żużla z hałd lub też pochodzącego z bieżącej produkcji. Odpadowe ścierniwo jest jednak nieco innym materiałem i wskazane jest jego lokalne wykorzystanie (Rzechuła J. i Pielak A. 1991, Rzechuła J. 1993).

Dotychczasowe rozpoznanie zagadnienia w stosunkowo nielicznych, cytowanych publikacjach oraz przedstawione wyniki badań własnych wskazują trzy główne kierunki wykorzystania odpadowego ścierniwa :

- bez jego przetwarzania
- z częściowym przetwarzaniem,
- z całkowitym przetwarzaniem.

1. Zastosowania odpadowego ścierniwa bez jego przetwarzania

Obecnie, gdy ograniczenie środków na inwestycje jest duże, ten kierunek jest szczególnie istotny. Odnosi się to do wykorzystania odpadowego żużla w drogownictwie, a zwłaszcza w betonach asfaltowych. Jest to szczególnie korzystne ze względu na wymywalność wspomnianych składników toksycznych. Uznano bowiem, że w masach, w których ziarna żużla „obtopione” zostaną asfaltem, penetracja do nich wody będzie bardzo utrudniona. Ponadto, szacunkowo ustalono, że drogownictwo jest tym działem, który może wchłonąć tak znaczną ilość odpadowego żużla.

W warunkach laboratoryjnych wykonano próby betonów asfaltowych zawierających 20% odpadowego żużla. Pominąwszy korzystne, techniczne właściwości tych betonów istotnym zagadnieniem dla środowiska jest wymywalność przez wodę składników toksycznych (tab. 6.).

Tabela 6. Wymywalność składników toksycznych
mg/dm³

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Żużel odpadowy < 2,5 mm	Żużel odpadowy w masie bitumicznej	Masa bitumiczna z 20% żużla odpadowego
Zn	2,0	0,80	0,06	0,012
Pb	0,5	0,28	0,02	0,004
Cu	0,5	0,30	0,03	0,006

Uzyskane wyniki wskazują, że zaprojektowany beton asfaltowy według obecnych przepisów jest całkowicie bezpieczny. Badania techniczne próbek wskazują, że może on być stosowany jako warstwy dolne dróg o średnim natężeniu ruchu. Ostateczną ocenę takiego wykorzystania żużla odpadowego można będzie przedstawić po wybudowaniu doświadczalnych odcinków dróg z tego rodzaju betonu asfaltowego. Poza gospodarczym wykorzystaniem odpadów w podanym materiale, można przewidywać oszczędność zastąpionych surowców mineralnych, tj. mączki bazaltowej i piasku. Należy nadmienić, że skład chemiczny żużli pomiedziowych jest bardzo zbliżony do składu chemicznego bazaltów.

2. Częściowe przetwarzanie odpadowego żużla

Całkowite wykorzystanie żużla w masach bitumicznych dla drogownictwa zależne będzie od zapotrzebowania na remonty i budowy nowych dróg. Z tego względu rozpatrzono również tę drugą możliwość.

Podany w tabeli 4. skład żużli odpadowych, oraz poczynione obserwacje skłaniają do rozpatrzenia możliwości wydzielenia ziarn do ponownego użytku jako ścierniwa. W tym celu z odpadowego ścierniwa, którego w odpadach występuje powyżej 43%, w warunkach przemysłowych, wyseparowano frakcje powyżej 0,4 mm (tab. 7.). Dla porównania przedstawiono również skład granulometryczny świeżego ścierniwa żużlowego przed jego użyciem.

Tabela 7. Skład granulometryczny ścierniwa, %

Klasa ziarnowa mm	Odzyskane ścierniwo z żuźla odpadowego	Ścierniwo żuźlowe przed użyciem
> 2,0	0,60	9,22
2,00–1,69	1,47	12,74
1,69–1,25	3,68	13,68
1,25–1,00	7,38	13,62
1,00–0,80	23,45	20,47
0,80–0,50	44,76	15,86
0,50–0,40	7,90	6,43
0,40–0,315	5,05	2,24
0,315–0,16	5,25	3,77
0,16–0,071	0,40	1,42
< 0,071	0,06	0,55

Skład granulometryczny odzyskanego ścierniwa z odpadów różni się nieco od stosowanego ścierniwa świeżego. Wyniki te zestawiono z wymaganiami dla ścierniwa odmiany 0,4–2,5 mm w tabeli 8.

Tabela 8. Porównanie składu ziarnowego ścierniwa z wymaganiami, %

Klasa ziarnowa mm	Skład zalecany		Ścierniwo z odpadów		Ścierniwo świeże	
	a	b	a	b	a	b
< 0,40	≤ 10	–	10,80	10,80	8,00	8,00
0,40–0,50	80	< 20	89,20	7,90	92,00	6,40
0,50–1,25		> 65		75,50		50,00
1,25–2,50		< 15		5,80		35,60
> 2,50	≤ 10	–	–	–	–	–

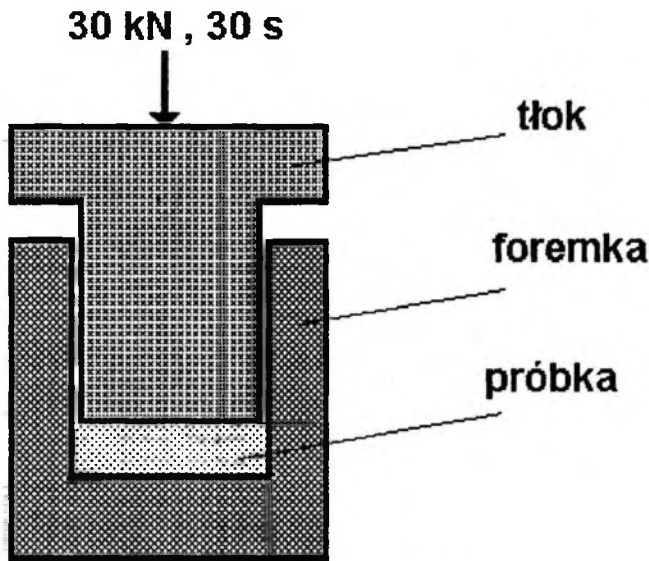
a – wg BN-87/4268-01

b – wg Instrukcji technologicznej ... (1985)

Z danych wynika, że odzyskane ścierniwo z odpadowego żuźla niemal odpowiada wymaganiom normy.

Makroskopowe obserwacje ziarn odzyskanego ścierniwa, tj. brak w nim perełek szkła żuźlowego, ziarn pręcikowatych i igiełkowatych, skłaniają do przewidywań, że dla strumieniowo-ściernego czyszczenia jakość odzyskanego ścierniwa jest lepsza od świeżego ścierniwa. Powinno się to objawić w wytrzymałości mechanicznej ziarn. W wyniku operacji czyszczenia zniszczeniu ulegają bowiem wszystkie ziarna słabe, a pozostają ziarna o dużej wytrzymałości mechanicznej. Dla potwierdzenia tego przypuszczenia wykonano badania, które przedstawiono na rysunku 4.

Na określonych sitach bardzo dokładnie wydzielano próbkę o ustalonym uziarnieniu. Próbkę o ustalonej masie badano, po czym ponownie, bardzo starannie przesiewano ją przez określone sito. W ten sposób ustalono ilość zniszczonych ziarn (tab. 9.). Siłę nacisku dobrano tak, aby uzyskać znaczące zmiany. Dla porównania w tabeli uwzględniono również piasek stosowany jako ścierniwo.



Rys. 4. Foremka i pomiar wytrzymałości ziarn ścierniwa

Tabela 9. Wytrzymałość ziarn ścierniwa na zniszczenie

Klasa ziarnowa mm	Ziarna zniszczone %		
	żużel odpadowy	żużel świeży	piasek
2,0-1,6	47	77	49
1,6-1,0	39	53	33
1,0-0,8	35	49	23
0,8-0,5	30	50	12
0,5-0,4	33	60	10

Przedstawione wyniki badań wskazują, że odzyskane z żużla odpadowego ziarna powyżej 0,4 mm mają o ok. 40 % większą wytrzymałość mechaniczną niż ziarna żużla świeżego.

Stwierdzenie to pozwala przewidywać, że :

- efektywność czyszczenia ścierniwem odzyskanym z odpadów będzie większa niż ścierniwem świeżym,
- zapylenie przy stosowaniu ścierniwa odzyskanego z odpadów będzie mniejsze niż przy stosowaniu żużla świeżego.

Ten kierunek częściowego przetwórstwa odpadowego ścierniwa należy uznać za najbardziej właściwy, chociaż związany jest z budową zakładu zawierającego suszarnię (odpad żużlowy jest wilgotny) i układ do separacji ziarn o średnicy 0,4 mm. Ten sposób pozwala na:

- odzyskiwanie ścierniwa o bardzo dobrych właściwościach
- pomniejsza o ok. 45% „import” żużla

– zmniejsza ilość odpadów do utylizacji lub ponownego wykorzystania o ok. 45%.

Odpadowe ścierniwo o uziarnieniu mniejszym od 0,4 mm w ilości ok. 55% w stosunku do ścierniwa użytego do czyszczenia przewiduje się do wykorzystania w produkcji bitumicznych mas dla drogownictwa co całkowicie ochroni środowisko przed skażeniem.

Ponadto, ze względu na korzystne uziarnienie wstępnie zbadano możliwość wykorzystania tej frakcji do produkcji tynków używanych w budownictwie. Badania wykonano zgodnie z zaleceniami PN-91/B-10125 ustalając niezwykle prosty skład mieszanki tynkarskiej: 70% – żużel odpadowy < 0,4 mm, 15% – cement portlandzki 35, 15% – wapno hydratyzowane. Wyniki badań zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki badania tynków zawierających żużel odpadowy

Właściwość	Wymagania wg PN-91/B-10125	Uzyskany wynik
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	> 2,0	3,8
Skurczliwość, %	< 0,1	0,09
Mrozoodporność, 15 cykli	bez zmian	bez zmian

Należy więc uznać, że odpadowy żużel o uziarnieniu poniżej 0,4 mm, jako kruszywo w pełni zabezpiecza techniczne parametry wymagane dla tynków. Poprzednio wspomniano, że istotnym zagadnieniem ze względu na środowisko jest wymywalność składników toksycznych. W p. 2 wspomniano, że zasadnicze produkty usuwanych powłok z czyszczonej konstrukcji gromadzą się we frakcjach drobnych, poniżej 0,4 mm. Rozwinięcie powierzchni tych frakcji będzie dodatkowo sprzyjało lepszej wymywalności składników z odpadowego ścierniwa. O ile jednak zalecana technika badania odnosi się do wody destylowanej, to w przypadku podanej masy tynkarskiej, środowisko jest zdecydowanie zasadowe (pH = 12,5) i to jest powodem zahamowania wymywalności składników szkodliwych dla środowiska (tab. 11).

Tabela 11. Wymywalność składników toksycznych w mg/dm³ z żużla odpadowego < 0,4 mm i z tynku

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Z odpadowego żużla < 0,4 mm		Z próbki tynku zawierającego 70% odpadu < 0,4 mm
		w wodzie o pH = 7,0	w wodzie o pH = 12,5	
Zn	2,0	1,60	0,19	0,13
Cu	0,5	0,71	0,03	0,02
Pb	0,5	0,39	0,20	0,14

Uzyskane wyniki wskazują, że wymywalność szkodliwych składników z podanego zestawu tynku (sezonowanego 28 dni) nie przekracza dopuszczalnych stężeń i jest bezpieczna dla środowiska. Można przewidywać, że wszelkie tworzywa, których składnikami będą odpadowy żużel jako kruszywo oraz cement i wapno jako materiały wiążące wykażą przybliżone wyniki do podanych.

3. Całkowite przetwarzanie odpadowego żuźla

Rozważono również ten sposób wykorzystania odpadów, tj. ponowne ich stopienie i zgranulowanie na ścierniwo. Wiąże się to jednak z bardzo kosztowną inwestycją, nieco inną niż stosowaną w produkcji ścierniwa. W p. 2. wspomniano o tym, że odpadowe ścierniwo zawiera wprawdzie powłokę żywiczną w małej ilości ok. 0,1%, ale podczas jej spalania do atmosfery będą się przedostawać objętościowo znaczne ilości składników gazowych szkodliwych dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Składniki te mogą zatrwać otoczenie zakładu przetwórczego. Instalacja przetwarzająca odpadowe ścierniwo musi więc być wyposażona w układ unieszkodliwiający wspomniane składniki gazowe.

Aby wyeliminować szkodliwe gazy powstające podczas spalania stocznie budujące statki musiałyby zamiast farb epoksydowo-cynkowych używać farb krzemiano-cynkowych, które nie będą powodować wydzielania do atmosfery wspomnianych, szkodliwych gazów. Zastąpienie farb epoksydowo-cynkowych farbami krzemiano-cynkowymi jest możliwe tylko w stoczniach budujących statki. Stocznie remontowe będą produkowały odpadowe ścierniwo zawierające przede wszystkim żywiczne powłoki malarskie oraz produkty korozji konstrukcji metalowych.

Dodatkowo można przypuszczać, że w tym zamkniętym cyklu: ścierniwo odpadowe – topienie i granulowanie – ścierniwo użyteczne, regenerowany produkt będzie coraz bardziej wzbogacany w metale pochodzące z powłok malarskich i konstrukcji. W procesie topienia odpadowego żuźla można przewidywać, że będą one w zasadniczym stopniu wbudowywane w strukturę szkła żuźlowego jako modyfikatory. Proces ten będzie stopniowo zmieniał własności regenerowanego ścierniwa – nie wiadomo tylko czy w korzystnym kierunku?

Powyższe względy, według autora, w obecnym czasie wskazują na niecelowość tego kierunku utylizacji.

4. WNIOSKI

Wykonane badania oraz ich analiza wskazują, że z odpadowego ścierniwa z żuźla pomiedziowego najkorzystniej jest odzyskać ziarna powyżej 0,4 mm w ilości ok. 45% do ponownego użycia jako ścierniwa, natomiast pozostałą ilość ok. 55% poniżej 0,4 mm wykorzystać w masach bitumicznych w drogownictwie lub do produkcji tynków w budownictwie, albo innych materiałów zawierających cement i wapno. Za mniej korzystne uznaje się przeznaczenie całej ilości odpadowego ścierniwa do produkcji mas bitumicznych w drogownictwie. Na obecnym etapie wiedzy, za niekorzystne dla środowiska uznaje się ponowne przetwarzanie odpadu żuźlowego i jego granulację na ścierniwo.

LITERATURA

- BADZIĄG M. (1974), *Drogownictwo*, 29(4), s. 98–101.
- CHAMER R. (1980), *Rudy i Metale Nieżelazne*, 25(8), s. 337–341.
- CHAMER R. (1986), *Rudy i Metale Nieżelazne*, 31(1), s. 6–9.
- CHAMER R., ORSKI J. (1992), *Rudy i Metale Nieżelazne*, 37(1), s. 19–20.
- CHAMER R., DARKOWICZ J., ORSKI J., SZYRLE W. (1988), *Powłoki Ochronne*, 18(3), s. 20–24.
- DERDACKA A., PALUCH E., GAWLICKI M. (1975), *Cement, Wapno, Gips*, 29/41(8–9), s. 229–236.
- DUSZYŃSKI A., GRZEBSKA Z., SUWAŁA E. (1982), *Drogownictwo*, 37(2), s. 44–47.
- GROT K., OLESKA-KAPŁONIAK J. (1989), *Powłoki Ochronne*, 17(1–2), s. 60–64.
- HERMAN D. (1989), *Powłoki Ochronne*, 17(1–2), s. 47–49.
- PLUTA Z. (1989), *Powłoki Ochronne*, 17(1–2), s. 55–59.
- RZECUŁA J. (1993), III Konferencja – Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi, PAN, Centrum Podstawowych Problemów Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Zakopane, 17–19.11, s. 22.1–22.7.
- RZECUŁA J., PIELAK A. (1991), *Powłoki Ochronne*, 19(4–6), s. 58–60.
- SIDOROWICZ J. (1974), *Przegląd Budowlany*, 46(2), s. 215–217.
- SŁOWIŃSKI B. (1989), *Powłoki Ochronne*, 17(1–2), s. 50–54.
- SUWAŁA E. (1985), *Gospodarka Materiałowa*, (8), s. 215–217.
- SZYMKIEWICZ K. i in. (1984), *Medycyna Pracy*, 35(3), s. 201–208.
- SZYRLE W., WOŹNIAK K. (1988), *Powłoki Ochronne*, 16(3), s. 16–19.
- WOŹNIAK K., SZYRLE W. (1986), *Powłoki Ochronne*, 14(2), s. 9–14.
- Instrukcja technologiczna czyszczenia konstrukcji okrętowych metodą strumieniowo-ścierną*, T/39-26, 1985, Stocznia Gdynia S.A.
- Dz.U. nr 116, poz. 305, z dn. 1991.11.05. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi.
- Dz.U. nr 125, poz. 558, z dn. 1991.12.31. Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska i wprowadzanie w nim zmian.
- BN-87/4268-01. *Wyroby ściernie. Ścierniwo z żużli pomiedziowych.*
- PN-91/B-10125. *Suche mieszanki tynków szlachetnych oraz lastryka na spoiwie hydraulicznym.*

Rzechuła J., (1994), Economical utilization of copper slag waste abrasives, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 207–218 (Polish text)

So far, sands and copper slags have been mostly used for blast cleaning of materials and metal constructions. Until now, after using they have been deposited as sewage on city dumping grounds. For instance, the estimated amount of the sewage in the Gdańsk–Gdynia–Sopot agglomeration is approximately 100 000 t a year. It should be stated that a possibility to utilize the waste product economically, e.g. by using it to replace mineral resources, is of great importance. Certain properties of the waste product and some possibilities of its utilization with regard to environment have been investigated.



Wskazówki dla autorów

1. Artykuły należy nadsyłać w 2 egzemplarzach w terminie do 15 lutego. Redakcja prosi o nieprzysyłanie dyskietek komputerowych z tekstem referatu na tym etapie edycji artykułów.

2. Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu napisanego według instrukcji: 42 linie na stronie, 72 znaki w linii, odstęp 1,5. Maszynopis powinien być starannie przygotowany pod względem zarówno treści, jak i formy graficznej oraz sposobu pisania. Niedopuszczalne jest np. rozpoczynanie, w ramach jednego akapitu, nowego zdania od nowej linii bez zapełnienia linii poprzedniej.

3. Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku należy wcześniej uzgodnić z Redakcją.

4. Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia pracy, tytuły, podpisy pod rysunkami i opisy tabel w języku polskim i angielskim.

5. Kwalifikacja do druku następuje na podstawie dwóch recenzji.

6. Zakwalifikowane do druku referaty, po uwzględnieniu przez autorów uwag recenzentów, powinny być przysłane do Redakcji do 15 kwietnia każdego roku w jednym egzemplarzu i dodatkowo na dyskietce 5.25" lub 3.5", a napisane za pomocą edytorów *Ami Pro*, *Word*, *Word for Windows*, *Word Perfect* lub *Word Perfect for Windows*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.

7. Referaty nadesłane w formie maszynopisu będą przepisywane na dyskietki na koszt Autorów.

8. Rysunki dołączone do artykułu powinny być narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Mogą to być również wysokiej jakości kserokopie. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem. Nie dopuszcza się nadsyłania rysunków jako zbiorów danych na dyskietkach komputerowych.

9. 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: (nazwisko autora, 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.

10. W kolejnych zeszytach będą zamieszczane autoryzowane dyskusje z poprzedniego Seminarium. Redakcja prosi Uczestników Seminarium i Czytelników zeszytów o przysyłanie tekstu dyskusji pod adresem Redakcji lub składania go osobiście sekretarzowi w czasie trwania Seminarium. Po zakończeniu Seminarium można wysłać do Redakcji pytania skierowane do autorów referatów, nie później jednak niż do 31 marca następnego roku.

11. Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych, nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty stylistycznej.

12. Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów.

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 do 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 punktach:
księgarnia „Politechnika” — Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
księgarnia Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej — plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław

Zamówienia na prenumeratę można składać w
OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa
Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. Warszawa, Nr 370031-4792