

Fizykochemiczne Problemy

A3809 I Mineralurgii D212

Physicochemical Problems
of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

ZESZYT/NO.

27

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
MAGAZYN
KOWALE

1993

PHYSICOCHEMICAL PROBLEMS OF MINERAL PROCESSING

No. 27, 1993

Address of the Editorial Board:

Technical University of Wrocław
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław, Poland
Phone: (4871) 20-24-76,
telex: 0712254 pwr pl, fax: (4871) 22-36-64
E-mail (bitnet): drzymala@plwrtu11

WROCLAW 1993

Mining Committee of Polish Academy of Sciences
Section of Mineral Processing

Technical University of Wrocław
Institute of Mining Engineering

Academy of Mining and Metallurgy, Cracow
Institute of Mineral Processing and Utilization

Central Institute of Mining, Katowice

Silesian Technical University of Gliwice
The Department of Mineral Processing and Waste Treatment

Institute of Non-Ferrous Metals, Gliwice

Physicochemical Problems of Mineral Processing

No. 27, 1993

Wrocław 1993

Komitet Górnictwa Polskiej Akademii Nauk

Sekcja Wykorzystania Surowców Mineralnych

Politechnika Wroclawska

Instytut Górnictwa

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych

Instytut Górnictwa, Katowice

Politechnika Śląska, Gliwice

Katedra Przeróbki i Utylizacji Odpadów Mineralnych

Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

zeszyt 27, 1993

Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej



KOMITET REDAKCYJNY

Edytor:

Dr hab. inż. Jan DRZYMAŁA

Rada redakcyjna:

Dr inż. Zofia BLASCHKE

Prof. dr hab. inż. Witold CHAREWICZ

Doc. dr hab. inż. Janusz GIRCZYS

Doc. dr inż. Jerzy ISKRA

Prof. dr hab. inż. Janusz LASKOWSKI

Dr inż. Janusz LEKKI

Dr inż. Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ

Prof. dr hab. Andrzej POMIANOWSKI, przewodniczący

Dr inż. Sławomir SOBIERAJ

Prof. dr hab. Jerzy SZCZYPA

Prof. dr hab. inż. Kazimierz SZTABA

Redakcja techniczna:

Stefan Zawadzki

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 Kopalini i Odpadów, Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Tel.: 202-476, fax: 223-664, telex: 0712254 pwr pl,

E-mail (bitnet): drzymala@plwrtu11

ISSN 0137-1282

Spis treści

Od redakcji.	7
Laskowski Janusz, Wspomnienie.	9
Lekki Janusz J., Zastosowanie diagramów równowag metastabilnych minerałów siarczkowych w procesach mineralurgii.....	13
Nowak Paweł, Exchange current density for the reaction of exchange of metal ions between metal sulfides and solution as the measure of susceptibility of sulfide minerals to oxidation.	37
Chmielewski Tomasz, Lekki Janusz J., Mechanizm elektrosorpcji KEX na utleniającej się powierzchni chalkopirytu.	45
Luszczkiewicz Andrzej, Badania wzbogacalności rud molibdenowo- wolframowo-miedziowych z rejonu Myszkowa.	55
Akkurt Sedat, Topkaya Yavuz, Özbayoglu Gülhan, Extraction of rare earths from a Turkish ore.	69
Girczys Janusz, Wpływ pH na flotację węgla energetycznych.	77
Sablik Jerzy, The use of MDB reagent as a collector or promoter in the flotation of metallurgical coals.	89
Saleh Abdel-hady, Iskra Jerzy, The effect of feed grain size and size distribution on promoting flotation of low rank coal.	99
Saleh Abdel-hady, Iskra Jerzy, The influence of frother type on the flotation kinetics of low rank coal.	107
Kaczmarek Barbara, Sokolov Viatcheslav N., Ilościowa analiza mor- fometrycznych i geometrycznych właściwości mikrostruktury ciał stałych za pomocą elektronowej mikroskopi i skaningowej.	117
Nazarov Yurii P., Crystallochemical aspects of flotation of selected salt-type minerals. (in russian).....	131
Florek Ivan, Murova Ingrid, Modification of magnetic properties of siderite by radiation pretreatment with accelerated electrons.	145
Marinković Slobodanka, Kostić-Pulek Aleksandra, Tomanec Rudolf, Durić Stevan, Logar Mihovil, Hydrothermal treatment time effect on the quality of alpha-hemihydrate from selenite.	151

Kowalczyk Jerzy, Optymalizacja temperatury procesu kwaśnego ługowania fosfogipsów poapatytowych	159
Krysztafkiewicz Andrzej, Rager Bożena, Maik Marek, Utylizacja krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego.	163
Wójcik Mariusz A., Pyzalski Maurycy M., The enrichment of the metal grade alumina to α-Al₂O₃ modification.	179
Mulak Władysława, Wawrzak Dorota, Recent developments in activation of leaching of metal sulphides.	189
Chmielowski Jerzy, Woźnica Andrzej, Pytlak Mieczysław, Akumulacja i ługowanie radionuklidów przez drobnoustroje.	195
Cwalina Beata, Dzierżewicz Zofia, Farbiszewska Teresa, Bułaś Lucyna, Strategie przeżycia niektórych bakterii i ich przydatność w biohydrometalurgii.	205
Farbiszewska Teresa, Farbiszewska-Bajer Jadwiga, Biodetoksykacja gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi.	219
Natanek Wojciech, Mazanek Czesław, Jarosiński Andrzej, Zastosowanie bentonitu do brykietowania koncentratów miedzi.	225
Domka Ludwik, Marciniec Bogdan, Modyfikowane kaoliny ze złoża turowskiego jako napelniacze elastomerów.	231
Hudyma Izabela, Compostion of ferro-nickel produced from silicate and magnesite ores by segregation process.	241
Wskazówki dla autorów.	245

Od redakcji

Przekazujemy czytelnikom kolejny numer naszego czasopisma zawierający referaty, które będą prezentowane na XXX Seminarium "Fizykochemiczne problemy mineralurgii" i dyskutowane przez uczestników seminarium. Wszystkie przysłane do redakcji referaty zostały poddane ocenie przez co najmniej dwóch recenzentów. Jak zawsze zapraszamy i gorąco zachęcamy wszystkich czytelników do zgłaszania do redakcji (najlepiej pisemnie) swoich uwag, zapytań, propozycji itp. dotyczących przede wszystkim problemów poruszonych w wydrukowanych artykułach, a także naszego czasopisma w ogóle. Uwagi, zapytania i odpowiedzi autorów, komentarz edytora itp. chcielibyśmy zamieścić w następnym wydaniu naszego czasopisma jako sprawozdanie z dyskusji.

Jak Państwo zauważyli, spotkanie nasze odbywa się po raz trzydziesty. Skłania to każdego z nas do pewnych refleksji. Zamieszczone na początku tego zeszytu wspomnienia Prof. Janusza Laskowskiego, inicjatora naszych seminariów, zapewne przybliżą wielu z nas prawie trzydziestoletnią historię naszych spotkań.

Zeszyt zawiera 23 referaty dotyczące, zgodnie z profilem czasopisma, różnych aspektów mineralurgii. Trzy pierwsze artykuły zostały zadedykowane Profesorowi Andrzejowi Pomianowskiemu jako skromne przypomnienie roli Profesora w istnieniu naszego czasopisma, a także podkreślenie Jego udziału w rozwoju fizykochemicznych podstaw procesów przerobczych-mineralurgicznych.

Poprzednie, XXIX Seminarium "Fizykochemiczne problemy mineralurgii" odbyło się w Trzebieiszowicach koło Kłodzka w dniach od 5 do 7 października 1992 roku. Towarzyszyło temu wydanie dwóch oddzielnych zeszytów naszego czasopisma (Nr 25 i 26) zawierających referaty dwóch sekcji, w których obradowało seminarium. Otwarcia Seminarium dokonał Prof.dr hab. inż. Kazimierz Sztaba - członek naszej redakcji, a zarazem Przewodniczący Sekcji Wykorzystania Surowców Mineralnych Komitetu Gornictwa PAN - głównego sponsora naszego seminarium. Obrady w dwóch sekcjach podyktowane były faktem włączenia "pod skrzydła" XXIX seminarium innej imprezy Sekcji Wykorzystania Surowców Mineralnych: IV seminarium "Materiały bardzo drobno uziarnione". Na XXIX Seminarium przyjęto 27 referatów (w sumie obie sekcje). Specjalnym gościem seminarium był dr Len Warren z CSIRO, Australia.

W seminarium wzięło udział 60 osób reprezentujących wyższe uczelnie, organizacje naukowe, instytuty przemysłowe, zakłady przemysłowe oraz biura projektów.

Jan Drzymała
Redaktor

Wrocław, czerwiec 1993

Janusz LASKOWSKI*

WSPOMNIENIE

Jest rzeczą oczywistą, że małe, działające w izolacji zespoły badawcze mają niewielką szansę osiągnięcia jakichkolwiek sukcesów naukowych. Rozwój kierunku fizykochemicznych podstaw procesów przerobczych, z dala od głównych szlaków, po których tradycyjnie kroczyły polskie szkoły chemii fizycznej, na tak młodej uczelni jak Politechnika Śląska, nie mógł rokować wielkich nadziei. Nadzieja zrodziła się jednak w 1964 r., kiedy to, w wyniku mojego pobytu w Moskwie i tłumaczenia książki *Flotacja węgla*, autor książki – profesor Willi Iwanowicz Klassen – przyjechał do Gliwic na zaproszenie Wydawnictwa Śląsk i wziął udział w naprędce zorganizowanej konferencji naukowej (patrz Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Z. 11, Gliwice 1964).

Jak to widać z załączonego zdjęcia pamiątkowego uczestników, Konferencja „chwyciła”. Wzięli w niej aktywnie udział nie tylko profesor Klassen, ale również profesor Tadeusz Laskowski i profesor Andrzej Waksmundzki, profesor E. Kowalska, Docent H. Czarkowski i – ej, ła w oku się kręci – cała plejada młodych, dobrze zapowiadających się pracowników nauki i przemysłu. I kogóż tu nie ma na zdjęciu? Z małymi wyjątkami (o których będzie mowa dalej), są prawie wszyscy. Młodziutki Jurek Szczypa patrzy – oj czasy, czasy – skromnie w ziemię, rozanie!ony – bo nie strzymam – Kazio Sztaba kogoś tam czaruje, Zyga Nowak patrzy w promienną przyszłość, Mańkowi Romańczykowi powaga stanowiska jeszcze nie odebrała pogody ducha, młodziutki Cześ Kozłowski czegoś się uśmiecha, figlarz Mundek Korzuch komuś tam gdzieś zagląda, dzisiejsze filary Gliwic Jurek Iskra i Andrzej Ślącza wyglądają na zamyślonych (czyżby już przewidywali dzisiejszą sytuację?), Henio Ogaza promieniuje pogodą, a Bortla, Bortla już po prostu nie ma. Tak, tak, proszę Państwa,

* Department of Mining & Mineral Process Engineering, The University of British Columbia.

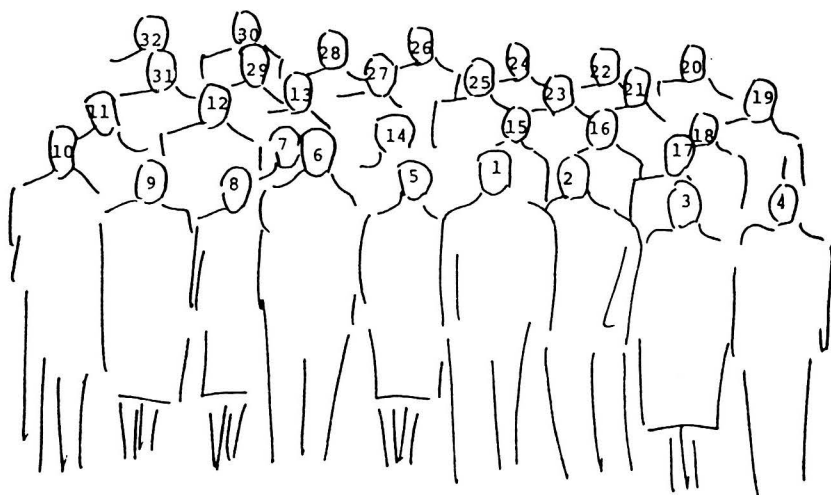
Profesor Janusz Laskowski był przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego Seminariów „Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni” (od 1977 *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*) w okresie od 1966 do 1980 roku.



Rys. 1B. 1 – W.I. Klassen, 2 – T. Laskowski, 3 – (?), 4 – (?), 5 – (?), 6 – A. Waksmundzki, 7 – H. Czarkowski, 8 – (?), 9 – E. Kowalska, 10 – J. Szczypa, 11 – E. Korzuch, 12 – (?), 13 – (?), 14 – L. Dąbrowska, 15 – (?), 16 – W. Długosz, 17 – J. Olszewski, 18 – E. Romańczyk, 19 – C. Kozłowski, 20 – (?), 21 – Z. Nowak, 22 – H. Ogaza, 23 – K. Sztaba, 24 – A. Tobiczek, 25 – J. Laskowski, 26 – A. Ślączka, 27 – R. Bortel, 28 – J. Iskra, 29 – (?), 30 – (?), 31 – A. Ryncarz, 32 – (?)

już zaczęli brać z naszej półki – jak mawia jeden z moich kolegów. Zdjęcie utrwała oczywiście jeszcze wielu innych tuzów, a pomiędzy nimi kilka pięknych Pań. O sobie, ze skromności, nie wspomnę, już zapomniałem, że kiedyś nie nosiłem brody. To były czasy! Dzisiaj już mało kto zdaje sobie sprawę z tego, że tak właśnie wyglądały początki Seminarium.

Oficjalnie 1. Seminarium odbyło się 18 lutego 1966 roku. W jego organizacji duży udział miał ówczesny wicedyrektor Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach dr Edward Buntner. Dr Buntner w owych czasach pracował wraz ze swoim zespołem nad flotacją kłodawskich soli karnalitowych i napisał rozdział do mojego skryptu na temat flotacji soli rozpuszczalnych (sprawdziłem, całkiem się go dobrze czyta i dzisiaj, po tylu latach!). Jego wysiłki w przekazaniu mi swojej wiedzy w tej dziedzinie nie poszły całkiem na marne. Dzisiaj, z zespołem młodych zapaleńców z prawie wszystkich części świata, pracuję na zlecenie największego na świecie producenta soli potasowych,



Saskatchewan Potash Corporation, i na zlecenie największego na świecie producenta długołańcuchowych amin, AKZO Chemicals, nad zagadnieniami flotacji soli potasowych. Ale do rzeczy, wróćmy do Seminariów. Z perspektywy czasu nie mam najmniejszych wątpliwości, że to właśnie rozmowy z Buntnerem popchnęły mnie do podjęcia decyzji organizowania seminariów. Od początku aktywnie uczestniczyli i brali udział w organizacji pierwszych seminariów dr B. Seweryński, ówczesny dobrze zapowiadający się pracownik naukowy Centralnego Laboratorium Surowców Chemicznych, i filar „powierzchniowców” Krakowa, ówczesny docent, dzisiaj mój przyjaciel Andrzej Pomianowski.

Seminaria od początku nie były oficjalną imprezą żadnej szacownej organizacji. Nie organizował ich ani NOT, ani żadne inne Stowarzyszenie, ani PAN; wynikały z potrzeby i potrzeba ta musiała być całkiem autentyczna, skoro pomimo niemożliwości „zaszufladkowania” miła ta impreza przetrwała do dnia dzisiejszego.

Każde kolejne Seminarium zapowiadało kolejną bitwę, walkę o fundusze, walkę o zezwolenie cenzury, walkę o papier drukarski i papier toaletowy w ośrodku, w którym impreza się odbywała... W tym entuzjastycznym wysiłku, za który nikomu nikt nie płacił (nawet dobrym słowem!), nie mieli udziału, obok już wymienionych: Jurek Iskra, Sławek Sobieraj, Janusz Lekki, Andrzej Łuszczkiewicz i ostatnio Jaś Drzymała. W Komitecie Organizacyjnym długo zasiadali Kazio Żmudziński i Janusz Wójtowicz, a Janusz Girczys przetrwał w nim – co nie jest rzeczą łatwą – do dnia dzisiejszego. Przypomina mi to sławne powiedzenie Gromyki, że do Radzieckiego Biura Politycznego nie jest rzeczą łatwą się dostać, ale jeszcze trudniej jest się z niego wydostać.

Impreza bez stałego poparcia organizacji, z ciągłą zmianą sponsorów (a nawet adresu z Gliwic na Wrocław), w polskich warunkach nie miałaby żadnych szans przetrwania, gdyby nie wytrwałe poparcie życzliwych i powszechnie szanowanych osób. Oczywiście mam tu na myśli głównie Profesora Tadeusza Laskowskiego.

Janusz J. LEKKI*

ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW RÓWNOWAG METASTABILNYCH MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH W PROCESACH MINERALURGII

Przedstawiono zasady konstrukcji diagramów Eh-pH równowag stabilnych i metastabilnych układów Me-S-H₂O. Dla minerałów siarczkowych zawierających żelazo zaproponowano uzupełnienie diagramów równowag metastabilnych o reakcje inicjujące utlenianie (określające potencjał). Diagramy takie dla: galeny, chalkozynu, bornitu, chalkopiryty oraz piryty zastosowano do interpretacji potencjałów stacjonarnych elektrod siarczkowych, jak też do wyjaśnienia flotowalności bezkolektorowej tych minerałów w funkcji potencjału. Dla układów Me-S-HX-H₂O przedstawiono diagramy równowag metastabilnych oraz znane z literatury wyniki flotacji ksantogenianowej w funkcji potencjału. Wykazano celowość wprowadzenia termodynamicznego opisu związków powierzchniowych ksantogenianu na diagramy równowag metastabilnych galeny i chalkozynu. Założono, że elektrochemiczne związanie ksantogenianu zachodzi przez proponowane reakcje inicjujące utlenianie, wyjaśniono znana z literatury zależność korelacyjną między uzyskiem a prądem anodowym reakcji ksantogenianu.

Takie procesy przemysłowe przeróbki rud siarczkowych, jak: hydrometalurgia, flotacja czy geologia złóż mineralnych są oparte na rezultatach badań elektrochemii minerałów siarczkowych. Teoretyczną podstawą tych procesów są diagramy potencjał-pH, niezależnie od stwierdzonych mechanizmów zachodzących reakcji chemicznych i elektrochemicznych. Wykresy takie, opracowane przez szkołę Pourbaix (Pourbaix i wsp., 1963), pozwalają, w określonych warunkach potencjału i pH, przewidywać najbardziej prawdopodobny energetycznie kierunek reakcji elektrochemicznych między metalem a roztworem. Termodynamiczny opis procesów elektrochemii minerałów siarczkowych wymaga opracowania diagramów: metal-siarka-woda, a więc bardziej skomplikowanych niż dla metali. Opierając się na diagramach równowag stabilnych siarka-woda Valensiego (1950), Garrels (1960) oraz Garrels i Christ (1965) przedstawili diagramy równowag stabilnych minerałów siarczkowych.

* Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych Wydziału Górniczego i Geologii Politechniki Śląskiej, ul. Pstrowskiego 2, 44-101 Gliwice

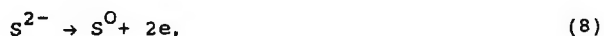
Następnym etapem konstrukcji diagramu jest wykreślenie obszarów względnej przewagi form jonowych metali znajdujących się w układzie. Wreszcie wykreśla się granice między substancjami stałymi wraz z rozpuszczalnością tych substancji. Uwzględniano jedynie reakcje, w których uczestniczą substancje znajdujące się we względnej przewodzie. Na rys.1 liniami przerywanymi pokazano względne równowagi pomiędzy formami jonowymi Fe(II) i Fe(III). Linie grube wyznaczają granice stref względnej stabilności żelaza, jego siarczków oraz tlenków. Z rysunku widać, że do wyznaczenia tych stref oblicza się równowagi reakcji, w których uczestniczą rozpuszczalne dominujące formy siarki i żelaza. Wykres ten sporządzono na potrzeby hydrometalurgii. Założono, że produktem utleniania jest wodorotlenek żelaza (III), a więc produkt niestabilny. Dla geochemii należy przyjąć któryś ze stabilnych tlenków żelaza. W przeciwieństwie do diagramów Eh-pH metali, na których równowagi reakcji elektrochemicznych jedno- lub dwuelektronowych mogą się realizować, na diagramach minerałów siarczkowych linie równowag są najczęściej jedynie formalnym zapisem sumarycznego procesu jako reakcji elektrochemicznej. Proces taki może zachodzić przez szereg pośrednich etapów chemicznych i elektrochemicznych, paralelnych i następczych, często katalizowanych substancjami obecnymi w roztworze. W procesach powstawania złóż mineralnych czas reakcji może być liczony w epokach geologicznych i tym samym mogą zachodzić procesy przedstawione na diagramach. Dlatego diagramy równowag stabilnych stanowią podstawę geochemii. W procesach mineralurgicznych większość reakcji ujętych w diagramach równowag stabilnych ulega silnemu zahamowaniu, dlatego diagramy takie nie mogą adekwatnie opisywać przemian zachodzących podczas rozpuszczania minerałów (M. Sato, 1960; Hepel i Pomianowski, 1972).

2. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH

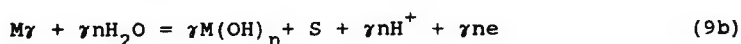
Obecnie stosowanie diagramów Eh-pH jest w mineralurgii ogólnie przyjęte. Do konstrukcji diagramów równowag metastabilnych formalnie wystarczające jest założenie zachodzenia jedynie reakcji (1) i (2). Założenie takie jest uzasadnione kinetycznie, bo w roztworach elektrolitów obojętnych, nie zawierających jonów własnych, na powierzchni zachodzą z tą samą szybkością dwie reakcje elektrodowe



Ponieważ nawet śladowe ilości tlenu w roztworze utleniają jony siarczkowe



zachowanie iloczynu rozpuszczalności siarczku wymaga zwiększenia stężenia metalu przy powierzchni i prowadzi do szybkiego wzrostu potencjału w kierunku anodowym (Nowak, 1991). Sumaryczna reakcja anodowa w ogólnej postaci może być zapisana jako



Jedynie ten pierwszy etap utleniania minerałów siarczkowych ma charakter elektrochemiczny (Tributsch i Gerischer, 1976). Zahamowanie reakcji prowadzących do powstania produktów stabilnych jest spowodowane wysokim nadpotencjałem reakcji (3). Według Petersa (Peters, 1986) wynosi on 0,52 V, co daje eksperymentalną zależność dla reakcji (3)

$$E_{\text{eksp}} = 0,875 + 0,01 \log[SO_4^{2-}] - 0,079 \text{ pH} \quad (3a)$$

Wydzielona siarka utlenia się przez jony tiosiarczanowe do jonów siarczanowych. Sumaryczne procesy, zapisane jako reakcje elektrochemiczne, można przedstawić na diagramach równowag metastabilnych Eh-pH, przy konstrukcji których zakłada się trwałość siarki, ewentualnie trwałość tiosiarczanu.

Na rys.2 pokazano diagram, skonstruowany przy założeniu trwałości siarki, układu Fe-S-H₂O, stosowany do interpretacji eksperymentów woltamperometrycznych (Hamilton, Woods, 1981). Diagramy zakładające trwałość tiosiarczanu stosowano (Toperi, Tolun, 1969) do interpretacji potencjałów stacjonarnych. Wprowadzenie bilansu masy pozwoliło opracować diagramy pokazujące ilość przereagowanego ksantogenianu (w %) w funkcji pH i Eh (Pritzker i Yoon, 1984; Pritzker i wsp., 1985) dla trzech przypadków: stabilności siarki, tiosiarczanu i siarczanu. Tak otrzymane krzywe korelowano z uzyskami flotacyjnymi.

W ostatnich latach opracowano tzw. chemiczne modele pulp flotacyjnych (Eriksson, 1979; Forssberg i wsp., 1984; Bertil i wsp., 1988; Bertil i wsp., 1989) pozwalające otrzymywać równowagi termodynamiczne w warunkach zbliżonych do przemysłowych. Celem konstrukcji diagramów równowag metastabilnych jest możliwość

przewidywania najbardziej prawdopodobnego energetycznie kierunku reakcji elektrochemicznych pomiędzy minerałem siarczkowym a roztworem. Jedynie diagramy zakładające trwałość siarki mają uzasadnienie kinetyczne, mogą więc być stosowane w tym celu.

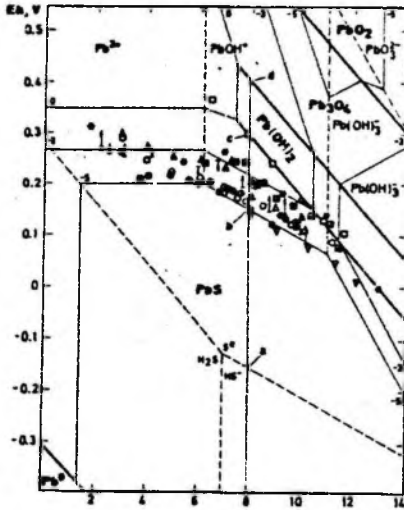
Dla minerałów siarczkowych, zawierających w swym składzie żelazo elektrochemiczne, reakcje mogą być trójelektronowe. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że reakcje takie nie mogą zachodzić. Dlatego w niniejszej pracy zaproponowano w takich przypadkach wprowadzenie na diagramy reakcji inicjujących utlenianie, pokazując ich przydatność do interpretacji potencjałów stacjonarnych, jak i flotowalności w funkcji potencjału.

3. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH - POTENCJAŁY STACJONARNE - - FLOTACJA BEZKOLEKTOROWA

3.1. Galena

W pierwszych badaniach elektrochemicznych przyjmowano, za pracą Sato (1960), że w alkalicznych roztworach powstaje siarka elementarna oraz wodorotlenek ołowiu. Pokazany na rys.3 diagram Eh-pH układu Pb-S-H₂O (Lekki, Chmielewski, 1987) świadczy, że potencjały stacjonarne, mierzone przez wielu autorów (Kamiński, 1931; Pomianowski, 1955; Pawlikowska-Czubak, 1961; Mukai-Wakamatsu, 1964; Toperi i Tolun, 1969; Richardson i Maust, 1976; Ahmed, 1978) w szerokim zakresie pH, odpowiadają dobrze potencjałom równowagowym reakcji z udziałem jonów ołowiu - Pb²⁺, PbOH⁺, Pb(OH)³ i siarki. Rezultat ten pozostaje w zgodzie z badaniami elektrochemicznymi (Pritzker i Yoon, 1984; Lamache i wsp., 1984; Hamilton i Woods, 1984).

Pokazane na diagramie reakcje, jako najszybsze, decydują o potencjale, choć, jak wskazują badania XPS, na powierzchni galeny (Buckley i Woods, 1984) tworzą się siarczki o niedomiarze ołowiu (nadmiarze siarki) względem składu stechiometrycznego. Autorzy ci stwierdzają siarkę elementarną jedynie w silnie utleniających warunkach. Świadczy to o tym, że reakcje potencjałotwórcze, pokazane na diagramie Eh-pH, zachodzą na bardzo małych elementach utleniającej się powierzchni galeny. Na rys. 3 prosta pionowa przy pH 8 pokazano warunki eksperymentów flotacyjnych Guya i Trahara (1984) przedstawionych na rys. 4. Porównanie flotowalności z potencjałami równowagowymi reakcji wykazuje, że galena ta nie wykazuje flotowalności naturalnej. Flotacja bezkolektorowa jest wywołana bądź wydzieleniem siarki (po osiągnięciu potencjału "a") po wprowadzeniu Na₂S, bądź wydzieleniem siarki w reakcjach anodowych po osiągnięciu potencjałów "b" i "c".

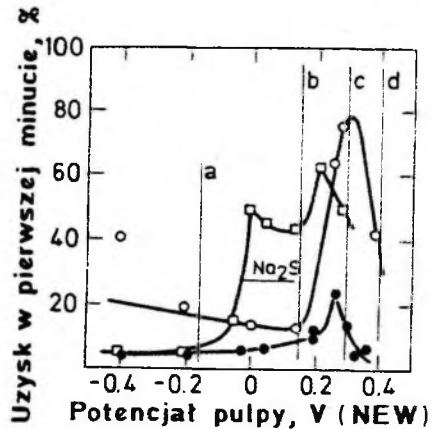
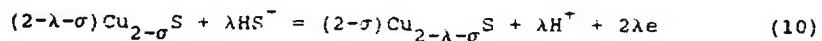


Rys.3. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Pb-S-H₂O 1 at) (298 K, 1₃at, ΣS₅ - 1·10⁻²⁵ M, ΣPb - 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ M. Założono stabilność siarki). Potencjały stacjonarne- Rest potentials; o - Kamiński (1931), ^ - Pomianowski (1955) pot. początkowy i po 7 min., o-30 s, 24 h Pawlikowska-Czubak (1961), [] - Mukai-Wakamatsu (1964), - Toperi Tolun (1969), * - Richardson Maust (1976), o - Ahmed (1978), [] - potencjał stacjonarny w zawiesinie ziarn (pomiar własne) Linia pionowa przy pH 8 zaznaczono warunki prowadzenia flotacji w pracy Guya i Trahara (1984)

Fig.3. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Pb-S-H₂O system

3.2. Chalkozyn

Siarczki miedzi tworzą cztery fazy termodynamicznie stabilne w temperaturze pokojowej: kowelin - CuS, anilit-Cu_{1,75}S, djurleit - Cu_{1,94-1,96}S i chalkozyn - Cu₂S (Potter, 1977). Jeżeli w układzie Cu-S-H₂O występują jony siarczkowe, prawdopodobne energetycznie jest zachodzenie reakcji



Rys.4. Porównanie flotacji bezkolektorowej galeny w funkcji potencjału (Guy i Trahar, 1984) z potencjałami równowagowymi reakcji utleniania (liniami a, b, c, d zaznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 3)

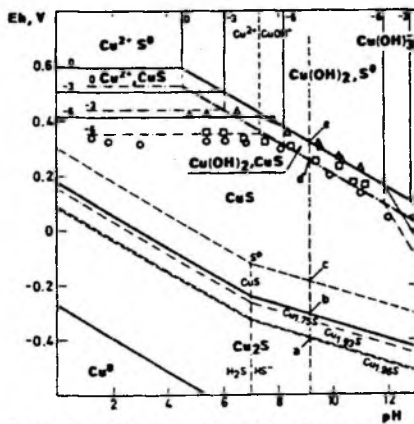
Fig.4. Comparison of the collectorless flotation vs potential of galena with the equilibrium potential of the electrochemical oxidation reaction

Reakcje te na rys.5 pokazano liniami przerywanymi od chalkozynu do kowelinu, odpowiednio:

σ	λ	E^0
0	0,04	-0,265
0,04	0,03	-0,259
0,07	0,18	-0,197
0,25	0,75	-0,171

Ostatnia z reakcji, prowadząca do powstania kowelinu, zaznaczono linią ciągłą, zakładając tym samym, że chalkozyn przechodzi w kowelin, który może reagować jedynie w reakcjach z wydzieleniem siarki - co pokazują linie przerywane ograniczające obszar, w którym założono jej stabilność.

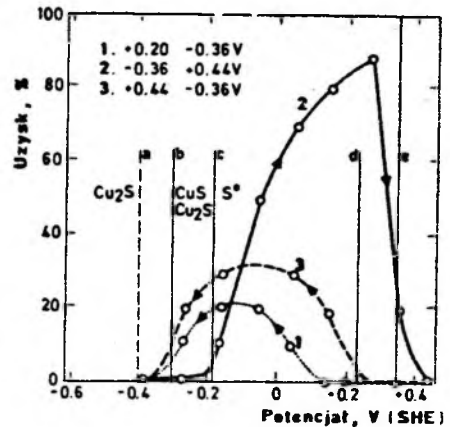
Obszar stabilności kowelinu wyznaczają więc reakcje prowadzące do utworzenia jonów Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ oraz fazy $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pozostającej w równowadze z siarką. Na rys. 5 pokazano też sytuację wynikającą z założenia braku jonów siarczkowych. Wtedy stają się możliwe reakcje chalkozynu prowadzące do powstania tych samych form miedzi (II) pozostających w równowadze z kowelinem (reakcje te zaznaczono liniami przerywanymi).



Rys.5. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Cu-S-H₂O (298 K, 1 at_m, $\Sigma\text{S} = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $\Sigma\text{Cu} = 10^{-6}$, 10^{-3} , 10^{-6} M. Założono stabilność CuS). Potencjały stacjonarne - Rest potentials: o - Cu₂S - (M. Hepel, A.

Pomianowski, 1973), + CuS - (pomiar własny); x - Cu₂S - (pomiar własny)

Fig.5. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Cu-S-H₂O system



Rys.6. Porównanie flotacji bezkolektorowej chalkozynu w funkcji potencjału (Walker i wsp., 1984) z potencjałami równowagowymi reakcji utleniania (liniami a), b), c) oznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 5)

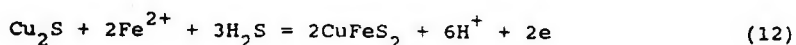
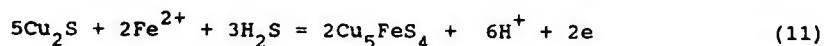
Fig.6. Comparison of the collectorless flotation vs potential for chalcocite with the equilibrium potential of electrochemical oxidation reaction

Konstrukcja diagramu Cu-S-H₂O wymaga więc sprecyzowania założeń dotyczących udziału jonów siarczkowych w układzie. Po odsłonięciu świeżej powierzchni chalkozynu pojawiają się na niej jony Cu⁺ oraz jony S²⁻ (Nowak, 1992), ich stężenie w układzie jest nieznane, dlatego nie można skonstruować diagramu adekwatnie opisującego badany układ. Należy raczej konstruować diagramy, sprawdzając przy jakich założeniach otrzymuje się zgodność z danymi pomiarowymi. I tak, mierzone potencjały stacjonarne chalkozynu dobrze odpowiadają potencjałom równowagowym reakcji, kiedy założy się reakcje anodowe chalkozynu z wydzieleniem kowelinu, czyli brak jonów siarczkowych w układzie, dla zaś kowelinu reakcje anodowe z wydzieleniem siarki.

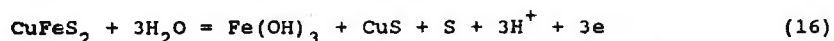
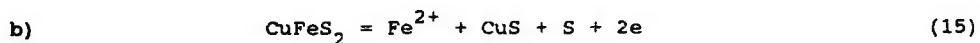
Na rys. 5 prostą pionową zaznaczono pH 9,2 odpowiadające flotacji bezkolektorowej chalkozynu w pracy Walkera i wsp. (Walker, Stout and Richardson, 1984). Na rys. 6, pokazującym zależność uzysku w funkcji potencjału, zaznaczono potencjały równowagowe rozważanych reakcji. Jak widać z rysunku, zakres potencjałów, gdzie zachodzi flotacja (krzywe 1 i 3), mieści się między potencjałami równowagowymi reakcji "b" i "d", flotacja w funkcji potencjału (krzywa 2) mieści się natomiast pomiędzy potencjałami równowagowymi reakcji "c" i "e". Diagram, przy założeniu niedomiaru jonów siarczkowych (nadmiar Cu₂S), wyjaśnia flotowalność pokazaną krzywą 1 współistnieniem faz Cu₂S i CuS od potencjału "b" do potencjału "d", przy którym może utleniać się Cu₂S z wydzieleniem CuS, diagram zaś zakładający nadmiar jonów siarczkowych wyjaśnia krzywą 2 tworzeniem kowelinu przy potencjale "b", a następnie wytraceniem siarki przy potencjale "c" hydrofobizującej kowelin aż do potencjału "e".

3.3. Bornit i chalkopiryt

Bornit i chalkopiryt są minerałami miedzi mającymi duże znaczenie technologiczne. Formalnie można przyjąć, że minerały te mogą się tworzyć w reakcjach anodowych

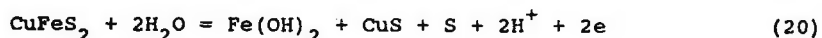
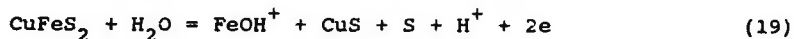
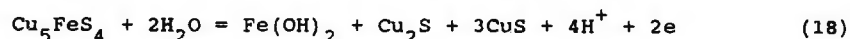


Jeśli w układzie Cu-S-H₂O będzie niedomiar siarki w stosunku do CuS, to w obecności jonów Fe²⁺ powstanie bornit. W przypadku nadmiaru siarki powstanie chalkopiryt.



Przy wyższych potencjałach mogą zachodzić jedynie reakcje kowelinu z wydzieleniem siarki. Linie równowag tych reakcji dobrze odpowiadają potencjałowi stacjonarnemu z cytowanej pracy Majimy (rys. 8.) oraz pracy Shuey'a (1975).

Konstrukcja diagramów wymaga formalnego zapisu procesów sumarycznych jako reakcji wieloelektronowej. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie zachodzić mogą reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Dla bornitu i chalkopiryty reakcjami takimi będą odpowiednio reakcje:



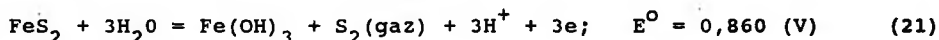
Równowagi tych reakcji pokazano na rys. 7 i 8 liniami przerywanymi. Nietrwale termodynamicznie w tych warunkach Eh wodorotlenek żelaza (II) będzie przechodził w wodorotlenek żelaza (III), prowadząc do trójelektronowej reakcji sumarycznej, pokazanej na obu diagramach linią ciągłą.

Reakcje trójelektronowe w pracach Buckleya i wsp. (1984) oraz Gardnera i Woodsa (1979) przyjmowane są jako zachodzące na elektrodach bornitowej i chalkopirytywowej. W reakcjach inicjujących utlenianie, jedynie na chalkopirycie wydziela się siarka hydrofobizująca ten minerał, dlatego na rys. 8 prosta zaznaczono warunki prowadzenia flotacji w funkcji potencjału w pracy Hayesa i Trahara (1977). Dane pomiarowe tych autorów, jako krzywe uzysku w funkcji potencjału, pokazano na rys. 9. Z rysunku widać, że osiągnięcie przez minerał potencjału "a", inicjującego utlenianie, odpowiada początkowi flotacji niezależnie od tego, czy proces prowadzi się jako bezkolektorowy, czy w

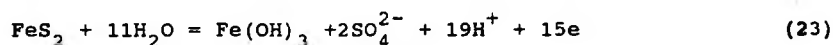
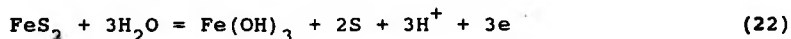
obecności ksantogenianu. Zanik flotowalności przy potencjale "b" odpowiada równowadze reakcji utleniania kowelinu do wodorotlenku miedzi (II).

3.4. Piryt

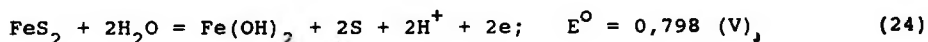
Piryt jest minerałem sprawiającym badaczom największą trudność interpretacyjnych. Aby otrzymać zgodność mierzonych wartości potencjału stacjonarnego z obliczonym, Sato (1960) zmuszony był uczynić wyjątek dla tego minerału przyjmując, że na jego powierzchni zachodzi reakcja



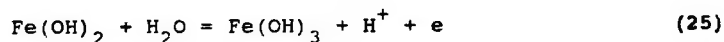
Diagramy Eh-pH pirytu, pokazane na rys. 1 oraz rys. 2, Hamilton i Woods (1981) zastosowali do wyjaśnienia rezultatów badań elektrochemicznych. Obserwowany na krzywych anodowych wzrost prądu autorzy ci tłumaczą reakcjami tworzenia metastabilnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w reakcjach



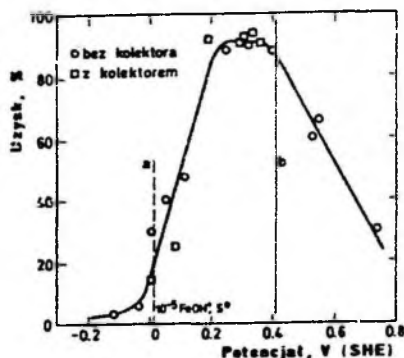
Z kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie mogą zachodzić reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Diagramy skonstruowane dla pirytu (rys. 1 oraz 2) są jedynie formalnym zapisem procesów sumarycznych jako reakcji elektrochemicznej. Aby prawidłowo zinterpretować procesy elektrochemiczne, należy na diagram metastabilny wprowadzić reakcje inicjujące utlenianie i zaproponować reakcje następcze, prowadzące do sumarycznej reakcji pokazanej na diagramie. W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) przyjęto, że dla pirytu reakcja inicjująca jest



reakcją następczą zaś

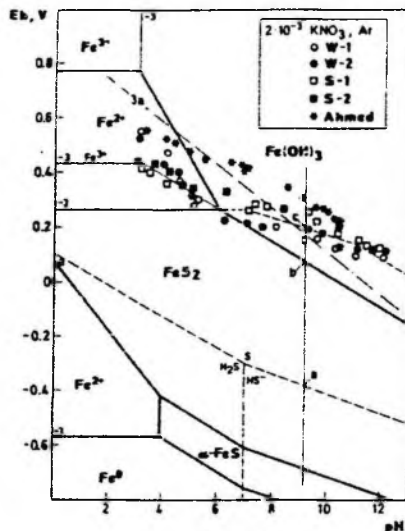


Suma reakcji (22) oraz (23) daje proces sumaryczny, zapisany równaniem (20) i przedstawiony na diagramie (rys. 2). Ponieważ przy potencjale



Rys.9. Porównanie flotowalności chalkopiryty w funkcji potencjału wg Hayesa i Trahara (1977) z potencjałami równowagowymi reakcji utleniania (liniami a i b zaznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 8)

Fig.9. Comparison of flotation vs potential of chalcopyrite with the equilibrium potential of electrochemical oxidation reaction



Rys. 10. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Fe-S-H₂O

(linia przerywana oznaczono równowagi reakcji inicjujących utlenianie) (298 K, $\frac{1}{3}$ at, $\Sigma S - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\Sigma Fe - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, Założono stabilność siarki. Potencjały stacjonarne; Rest potentials; * - (Ahmed, 1978) roztw. natlenione, o - (W-1), o - (W-2) piryty węglowe, [] - (S-1), [] - (S-2), piryty skalne - (pomiar własne). (Linia pionowa zaznaczono warunki pomiarów prądów korozji oraz flotacji bezkolektorowej piryty różnego pochodzenia z pracy Nowaka i Chmielewskiego, 1992)

Fig.10. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Fe-S-H₂O system (dotted lines-initial stage of oxidation)

reakcji (22) siarka jest również niestabilna (nadpotencjał reakcji 3a zostaje przekroczony), przechodzi ona w stabilną formę SO_4^{2-} . Suma reakcji (3) oraz (20) daje sumaryczny proces (21), pokazany na rys. 1 jako reakcja elektrochemiczna.

Na rys. 10 pokazano diagram Eh-pH wraz z postulowanymi reakcjami inicjującymi utlenienie. Pokazano też wyniki pomiarów potencjału

stacjonarnego pirytów węglowych i skalnych oraz potencjał stacjonarny w natlenionym roztworze z pracy Ahmeda (1978). Z rysunku widać, że potencjał równowagowy postulowanych reakcji inicjujących utlenianie w zakresie alkalicznym jest zbliżony do potencjału stacjonarnego elektrod pirytowych i nie zależy od ich pochodzenia. W natlenionych roztworach (Ahmed, 1978) mierzony potencjał odpowiada potencjałowi równowagowemu reakcji

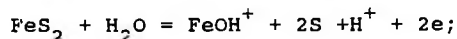


To sugeruje, że w roztworach natlenionych metastabilny wodorotlenek żelaza (III) przechodzi w formy stabilne. W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) sugerowano wpływ mikrostruktury pirytu na tworzenie się określonej formy krystalicznej powstających stabilnych tlenków żelaza.

4. FLOTOWALNOŚĆ BEZKOLEKTOROWA PIRYTU

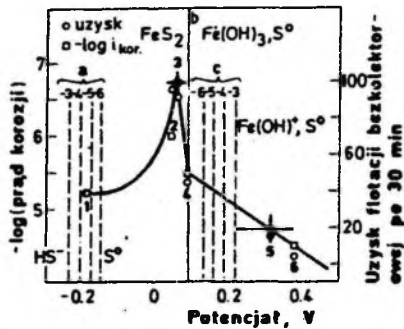
Piryt nie wykazuje flotowalności bezkolektorowej (Heyes i Trahar, 1984), ponieważ potencjał reakcji (22) inicjującej utlenienie, w której wydziela się hydrofobowa siarka, jest na tyle wysoki, że siarka ta może się utleniać do hydrofilnego siarczanu. W roztworach siarczków flotacja bezkolektorowa pirytu rozpoczyna się, zgodnie z termodynamiką, od potencjałów równowagowych reakcji (2). Stosując do interpretacji danych pomiarowych Chmielewskiego i Nowaka (1992) diagram pokazany na rys. 10, można wykazać, że niektóre piryty mają flotowalność naturalną.

Na rys. 11 pokazano flotowalność pirytów różnego pochodzenia w funkcji ich potencjałów stacjonarnych zestawioną z ujemnym logarytmem prądów korozji zmierzonych na tych pirytach przez Chmielewskiego i Nowaka. Prostymi pionowymi na rysunku 10 zaznaczono potencjały równowagowe reakcji: (2), (20) oraz reakcji inicjującej utlenienie, tj



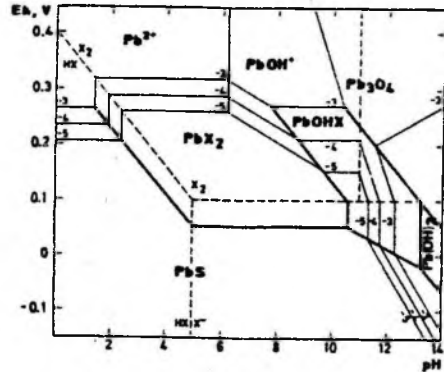
$$E_h = 0,567 + 0,0295 \log[\text{FeOH}^+] - 0,0295\text{pH} \quad (27)$$

oznaczone na rysunku odpowiednio jako "a", "b" oraz "c". Z rysunku widać, że jedynie piryty, na których prądy korozji są niewielkie, odznaczają się wysoką hydrofobowością. Odpowiadające im potencjały stacjonarne znajdują się w zakresie odporności na diagramie (rys. 10). Przy wyższych i niższych potencjałach, gdzie prądy korozji są wysokie, uzyski flotacyjne są niewielkie.



Rys.11. Porównanie flotacji bezkolektorowej pirytów oraz prądów korozji w funkcji ich potencjałów stacjonarnych z pracy Nowaka i Chmielewskiego (1992) (liniami a), b), c) oznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 10. o - uzysk, [] - prąd korozji. Piryty z: 1 - Rio Tinto (Hiszpania), 2 - Halemba (Polska), 3 - Huanzala (Peru), 4 - Elba, 5 - Iowa (USA), 6 - Illinois#6 (USA)

Fig.11. Comparison of the pyrite recovery vs rest potentials with corrosion current density vs rest potential

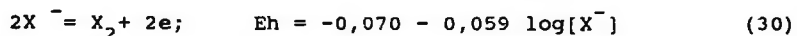
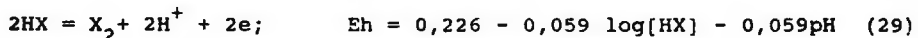
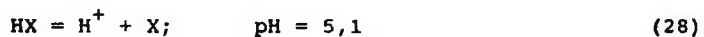


Rys.12. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Pb-S-HX-H₂O (298 K, 1 at, $\Sigma\text{Pb} = 1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ M; $\Sigma\text{X} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, założono stabilność siarki)

Fig.12. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Pb-S-HX-H₂O system

5. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH UKŁADÓW Me-S-HX-H₂O

Wprowadzenie ksantogenu do układu wymaga obliczenia równowag



Nanosi się je w postaci prostych na wykres, wyznaczając tym samym obszar dominacji HX, X⁻, X₂. Na rysunkach od 12 do 17 proste te oznaczono liniami przerywanymi. Następnie oblicza się równowagi reakcji z udziałem dominującej w wyznaczonym obszarze formy ksantogenu. Jeśli obliczona

równowaga reakcji znajdzie się na diagramie poza obszarem swej przewagi, może być wyeliminowana. Przykładowo dla sfalerytu:



oraz kowelinu:



wartości E° są większe od E° reakcji (32), co oznacza, że obszary przewagi ksantogenianu cynku i miedzi nie wystąpią. Ten rezultat obliczeń pozostaje w zgodności z danymi eksperymentalnymi. Na ZnS reakcja elektrochemiczna sorpcji ksantogenianu nie zachodzi (Nowak i Strojek, 1980). Jako produkt sorpcji ksantogenianu na kowelinie stwierdzono jedynie dwuksantogen (Allison i wsp., 1972).

Jak to pokazano na rysunkach od 12 do 15, na diagramach równowag metastabilnych pozostałych układów obszary stabilności ksantogenianów metali występują w obszarach przewagi kwasu ksantogenowego, jonów ksantogenianowych i dwuksantogenu. Dla układu Fe-S-HX-H₂O (rys. 16) zasadowy ksantogenian żelaza jedynie w małym zakresie pH współistnieje z jonami ksantogenianu, a w szerokim zakresie współistnieje z dwuksantogenem. Należy zauważyć, że w układach zawierających miedź obszar dominacji CuX₂ pokrywa się z obszarem dominacji dwuksantogenu, ponieważ dla reakcji

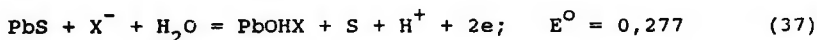
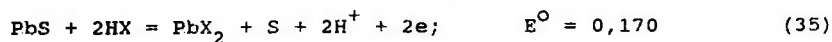


$E^\circ = -0,069$ i jest w granicach błędu obliczeniowego, równa standardowemu potencjałowi reakcji (30) (zgodnie z danymi Hepela i Pomianowskiego, 1973). Formalnie obszar ten jest uwzględniany na prezentowanych diagramach. Zbliżone wartości potencjałów standardowych tych reakcji wskazują jednak, że jest energetycznie możliwe zachodzenie reakcji:



5.1. Galena

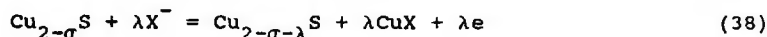
Diagram równowag metastabilnych układu Pb-S-HX-H₂O pokazano na rys. 12. Wykres ten sporządzono, zakładając utlenienie H₂S i HS⁻ do siarki elementarnej. Z wykresu widać, że galena współistnieje z kwasem ksantogenowym i jonami ksantogenianu w całym zakresie pH do osiągnięcia potencjałów równowagowych reakcji:



Faza ksantogenu ołowianego jest stabilna do osiągnięcia potencjałów równowagowych reakcji jego rozkładu do dwuksantogenu i odpowiednich form jonowych Pb(II).

5.2. Chalkozyn

Skonstruowanie diagramu Eh-pH układu Cu-S-HX-H₂O wymaga założenia określonego stężenia H₂S lub HS⁻ w roztworze. Jeśli przyjmie się stężenie jonów siarczkowych za wystarczające do przeprowadzenia chalkozynu w kowelin, nie wystąpi obszar ksantogenu Cu(I) oraz Cu(II). Jest jedynie prawdopodobne utlenianie ksantogenu do dwuksantogenu. Jeśli założy się, że w układzie brak jest jonów siarczkowych, można postulować zachodzenie reakcji chalkozynu z wydzieleniem siarki (diagram taki przedstawiono w pracy Lekkiego, 1990) lub z wydzieleniem kowelinu przez reakcje pośrednie



Reakcje te na rys. 13 pokazano od chalkozynu do kowelinu, odpowiednio

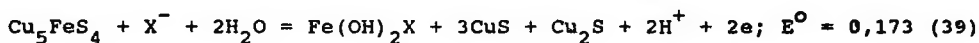
σ	λ	E°
0,0	0,04	-0,379
0,04	0,03	-0,373
0,07	0,18	-0,308
0,25	0,75	-0,278

Powstający w tych reakcjach ksantogenian Cu(I) jest stabilny do potencjałów równowagowych reakcji (29) oraz (30), wyznaczających obszar dominacji dwuksantogenu. W obszarze tym jest energetycznie możliwe powstawanie ksantogenu Cu(II).

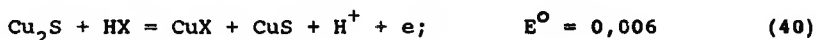
5.3. Bornit

Podczas konstrukcji diagramu pokazanego na rys. 14 założono niedomiary jonów siarczkowych w obszarze przewagi chalkozynu. Przy takim

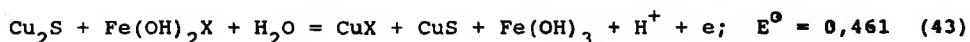
założeniu jest prawdopodobne zachodzenie reakcji chalkozynu z wydzieleniem kowelinu, co pokazują proste przerywane (rys. 14). Bornit może reagować tworząc trzy cząsteczki kowelinu na jedną chalkozynu. Obszar odporności bornitu jest więc ograniczony liniami przedstawiającymi równowagi reakcji anodowych, w których powstają formy jonowe Fe(II) i wodorotlenek Fe(III) oraz 3CuS i 1Cu₂S. Energetycznie możliwa jest tylko jedna reakcja z jonami ksantogenianu



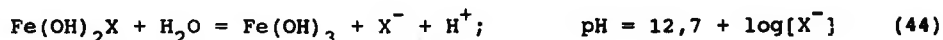
Wydzielony chalkozyn w reakcjach (13) i (14) oraz (39) może reagować z ksantogenianem



oraz z Fe(OH)₂X



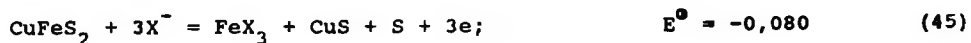
Obszar przewagi Fe(OH)₂X w środowisku alkalicznym jest ograniczony reakcją

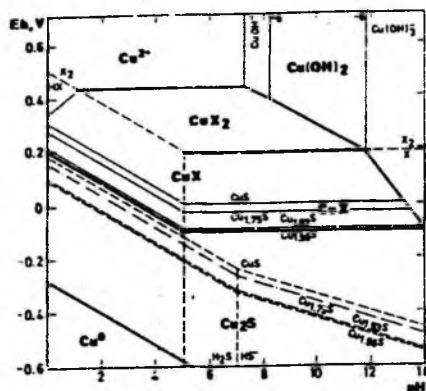


Linie równowag tych reakcji pokazano na rys. 14. Z rysunku widać, że obszary dominacji CuX i CuX₂ współistnieją z jonowymi formami Fe(II) oraz z wodorotlenkiem żelaza (III).

5.4. Chalkopiryty

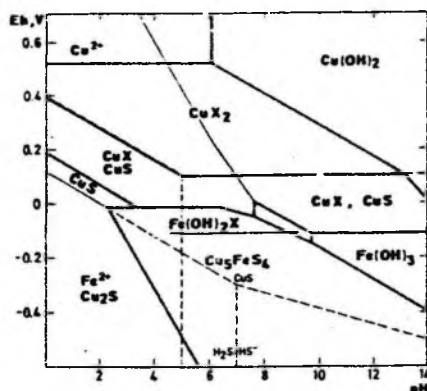
Na rys. 15 przedstawiono diagram Eh-pH chalkopiryty. Liniami przerywanymi zaznaczono równowagi Cu₂S/CuS oraz między H₂S i HS⁻ a siarką elementarną. Założenie takie pozwala wytypować jako prawdopodobne reakcje chalkopiryty z ksantogenianem, zachodzące z wydzieleniem kowelinu lub siarki (powyżej linii przerywanych).





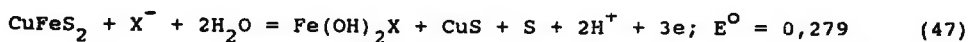
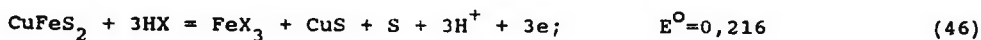
Rys.13. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Cu-S-HX-H₂O (298 K, 1 at, $\Sigma\text{Cu} - 1 \cdot 10^{-6}$ M, $\Sigma\text{X} - 2 \cdot 10^{-5}$ M. Założono stabilność CuS)

Fig.13. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Cu-S-HX-H₂O system



Rys.14. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Cu₅FeS₄·HX-H₂O (298 K, 1 at, ΣCu , ΣFe , $\Sigma\text{X} - 1 \cdot 10^{-3}$ M)

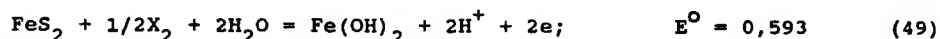
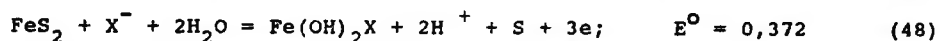
Fig.14. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Cu₅FeS₄-HX-H₂O system



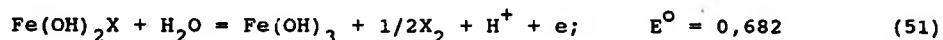
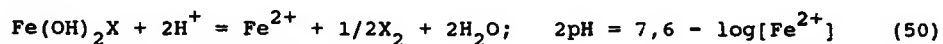
Obliczone linie równowag reakcji pokazano na rys. 15. Przy stosowanych założeniach, formami dominującymi, zawierającymi w swym składzie cząsteczkę ksantogenu, są: X₂, FeX₃ oraz Fe(OH)₂X współistniejące z CuS, S, Fe(OH)₃ oraz formami jonowymi żelaza (II).

5.5. Piryt

Konstrukcja diagramów równowag metastabilnych tego układu wymaga wprowadzenia założenia o zachodzeniu jedynie tych reakcji pirytu, które zachodzą z wydzielaniem siarki. Założenie to ilustrują na rys. 16 proste przerywane. Przy takim założeniu istnieje prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji z ksantogenu i dwuksantogenu



oraz reakcji rozkładu $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$:



Obliczone linie równowag tych reakcji wyznaczają obszar dominacji $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ pokazany na rys.16. Z rysunku widać współzistnienie dwuksantogenu z jonami Fe^{2+} oraz fazą $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

6. FLOTACJA

Badania elektrochemiczne korozyjnego modelu hydrofobizacji minerałów siarczkowych Salamy'ego i Nixona (1954) zapoczątkował Pomianowski, (1967) na układzie modelowym rtęć-ksantogenu. Obecnie badania takie prowadzone są na wszystkich minerałach siarczkowych i cytowane w pracach (Woods Richardson, 1986; Guy Trahar, 1984).

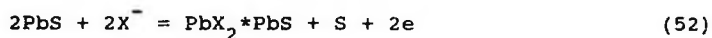
Próby weryfikacji rezultatów badań podstawowych na drodze prowadzenia testów flotowalności w funkcji potencjału wykazały, że flotacja chalkozynu i galeny rozpoczyna się przy potencjałach niższych od potencjałów równowagowych reakcji elektrochemicznych prowadzących do utworzenia faz ksantogenu odpowiednich metali. Na rys. 17 pokazano często przytaczane wyniki flotowalności minerałów siarczkowych w funkcji potencjału.

Obliczone potencjały równowagowe reakcji tworzenia ksantogenu miedzi (I) z chalkozynem (dla stosowanego w badaniach stężenia ksantogenu i pH) wynoszą odpowiednio -0,084 V dla reakcji (38) z wydzieleniem djurleitu oraz (0,005 V) dla reakcji (41) z wydzieleniem kowelinu. Flotacja rozpoczyna się jednak już przy potencjale -0,3 V. Galena zaczyna flotować przy potencjale 0,0 V, podczas gdy potencjał równowagowy reakcji tworzenia ksantogenu ołowiu (II) (reakcja 33) wynosi 0,149 V.

Diagramy równowag metastabilnych, na których są ujęte tylko równowagi reakcji roztworowych, okazały się więc mniej przydatne do

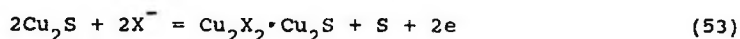
wyjaśnienia dolnego limitu flotowalności w porównaniu z krzywymi woltamperometrycznymi. Na krzywych tych można obserwować reakcje powierzchniową w postaci tzw. przedpiku adsorpcyjnego. Dlatego w pracach podsumowujących rezultaty badań flotowalności w funkcji potencjału, flotowalność korelowana jest zwykle z krzywymi woltamperometrycznymi bez względu na stosowane w badaniach stężenie ksantogenu. Przykładowo, w pracach Guya i Trahara (1985) oraz Woodsa i Richardsona (1986) zestawiane są wyniki badań flotowalności galeny przy stężeniu $1,4 \cdot 10^{-5}$ M KX z wynikami pomiarów elektrochemicznych przy stężeniu 10^{-2} M KX.

W celu uwzględnienia stężenia kolektora zaproponowano (Lekki, 1990) wprowadzenie na diagramy Eh-pH termodynamicznego opisu związków powierzchniowych z zastosowaniem modelu faz powierzchniowych T.Hepela, M.Hepel i Pomianowskiego (1973) (model I) lub modelu dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa (1986) (model II). Jeżeli związek powierzchniowy na galenie ma wzór $PbX_2 \cdot PbS$, na chalkozynie $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ potencjał równowagowy reakcji powierzchniowych wyniesie



$$Eh = -0,245 - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model I})$$

$$Eh = -0,243 + 0,0295 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model II})$$



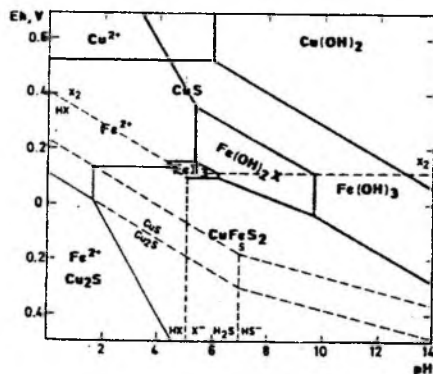
$$Eh = -0,360 - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model I})$$

$$Eh = -0,473 + 0,131 \frac{\theta}{(2-\theta)} - 0,028 \left(\frac{\theta}{(2-\theta)} \right)^2 +$$

$$+ 0,029 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model II})$$

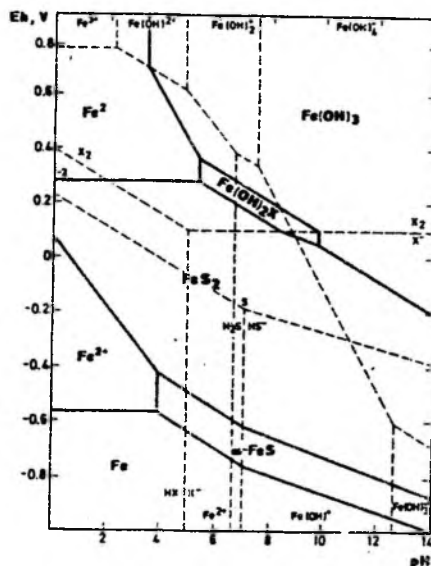
Na rys. 17 dane pomiarowe dla chalkozynu i galeny zestawiono z obliczonym stopniem pokrycia - θ dla reakcji (52) i (53). Z rysunku widać dobre skorelowanie obliczonych krzywych z wynikami pomiarowymi. Istnieje zatem konieczność uwzględniania związków powierzchniowych w interpretacji danych flotacyjnych.

Jak to sugerowano w pracach szkoły krakowskiej, obecność związków powierzchniowych jest wystarczająca do efektywnej flotacji (Pomianowski,



Rys. 15. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu $\text{CuFeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ (298 K, 1 at, ΣCu , ΣFe , $\Sigma\text{X} - 1 \cdot 10^{-3}$ M)

Fig. 15. Eh-pH metastable equilibria diagram for the $\text{CuFeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ system



Rys.16. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu $\text{Fe-S-HX-H}_2\text{O}$ (298 K, 1 at, ΣFe , $\Sigma\text{X} - 1 \cdot 10^{-3}$ M)

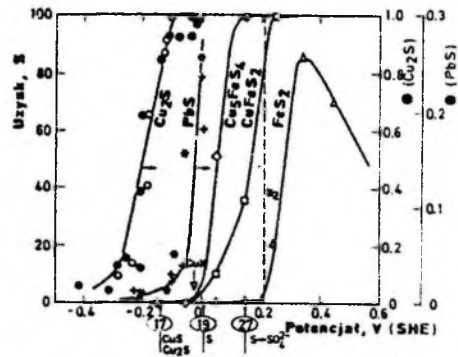
Fig.16. Eh-pH metastable equilibria diagram for the $\text{Fe-S-HX-H}_2\text{O}$ system

1967; Pomianowski i Czarnecki 1974). Można je uwzględnić na diagramach równowag metastabilnych Eh-pH, tak jak to zaproponowano w pracach Lekkiego (1990), (1991), przyjmując jeden z opisów termodynamicznych. Te same zależności uzysku chalkopirytu i pirytu w funkcji potencjału (Richardson i Walker, 1985), które pokazano na rys. 17 w pracy Leppinen i wsp. (1989), skorelowano z krzywymi voltamperometrycznymi oraz ilością obserwowanego produktu sorpcji w eksperymentach, w których stosowano stężenie ksantogenu 10^{-3} M KX. Przy założeniu takiego stężenia sporządzono diagramy pokazane na rys. 14, 15 i 16.

Z rysunków widać obszar dominacji $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$. Przy stężeniach flotacyjnych obszar ten nie występuje. Przyjmując zachodzenie reakcji (17), (19) oraz (27) inicjujących utlenianie, można wyjaśnić flotowalność na podstawie prezentowanych diagramów. Na rys. 17 pokazano strzałkami potencjały równowagowe tych reakcji zakładając stężenie $\text{FeOH}^+ 1 \cdot 10^{-5}$ M. Przy potencjałach równowagowych rozpoczyna się jedynie flotacja chalkopirytu, bo produktem reakcji (19) jest hydrofobowa siarka. Potencjał równowagowy reakcji (27) inicjującej utlenianie pirytu jest na tyle wysoki, że nadpotencjał reakcji (3a) zostaje osiągnięty i siarka ta

Rys.17. Porównanie uzysków w funkcji potencjałów: chalkozynu, galeny, bornitu, chalkopiryty i piryty z izoterma adsorpcji związku powierzchniowego na galenie (52) i chalkozynie (53) oraz potencjałami równowagowymi reakcji inicjujących utlenianie (17, 19, 27) oraz powstawanie CuX (41) i X_2 (30) Cu_2S (Pritzker i wsp., 1985); o - pH 5; o - pH 8; $1 \cdot 10^{-5}$ M KX Pbs - (Guy i Trahar, 1984); $\frac{1}{2}$ - pH 8; x - pH 11; $2,3 \cdot 10^{-5}$ M KX. CuFeS_2 , FeS (Richardson i Walker, 1985); pH 9,2; $2 \cdot 10^{-3}$ M KX

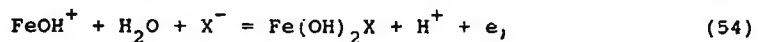
Fig.17. Comparison of the flotation recovery vs potentials for chalcocite, galena, bornite, chalcopyrite, and pyrite with the adsorption isotherm of the surface compounds PbS , (52) Cu_2S , (53) and equilibrium potential reaction of the initial stage of oxidation (17, 19, 27) and formation of CuX (41) and X_2 (30)



może utleniać się do jonów siarczanowych hydrofilizujących powierzchnię i flotacja piryty nie zachodzi.

Produkty reakcji inicjujących utlenianie mogą reagować z ksantogenianem. I tak w obszarze dominacji chalkozynu (rys. 14) jest możliwe utworzenie CuX z wydzieleniem kowelinu zgodnie z reakcją (41). Potencjał równowagowy dla danych pomiarowych oznaczono na rys. 17 strzałką. Wydzielony w reakcji (19) kowelin nie może reagować elektrochemicznie, zachodzi na nim jedynie katalityczne utlenianie jonów ksantogenianu do dwuksantogenu wg reakcji (28). Potencjał równowagowy tej reakcji pokazuje prosta przerywana na rys. 17.

Produkty reakcji inicjującej utlenianie piryty (tj. FeOH^+ i jony siarczanowe) przechodzą do roztworu. Na powierzchni piryty może zachodzić katalityczny proces tworzenia dwuksantogenu. Dla stężeń ksantogenianu, przy których pojawia się faza $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$, postuluje się tworzenie tej substancji w reakcji



prowadzącej przez reakcje (51) do utworzenia dwuksantogenu dla chalkopiryty i piryty oraz przez reakcje (43) do CuX dla bornitu. W warunkach prowadzenia eksperymentów woltamperometrycznych (Leppinen i wsp., 1989), tj. pH 9,2; $1 \cdot 10^{-3}$ M KX, potencjał równowagowy reakcji (43)

wynosi 0,139 V. Powyżej tego potencjału obserwuje się wzrost prądu na krzywych woltamperometrycznych oraz mierzalne ilości dwuksantogenu w cytowanej pracy Leppinena i wsp. Ponieważ potencjał ten jest zbliżony do potencjałów równowagowych reakcji inicjujących utlenianie chalkopirytu i pirytu, dlatego jest możliwe korelowanie krzywych woltamperometrycznych z uzyskami flotacyjnymi pomimo różnicy dwóch rzędów wartości stosowanych stężeń ksantogenianu.

Pracę sfinansował KBN, Grant nr 9 0451 91 01

LITERATURA

- Ahmed S.M., (1978), *Int. J. of Mineral Processing*, 5,2, 163.
- Allison S.A., Goold L.A., Nicol M.J., Grenville A., (1972), *Metall. Trans.* 3: 613-2618.
- Bertil I., Palsson, Forssberg, K.S.E., (1988), *Int. Jour. of Min. Processing*, 23, 93-121.
- Bertil I., Palsson, Forssberg, K.S.E., (1989), *Int. Jour. of Min. Processing*, 26, 223-258.
- Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., (1984), *J. Appl. Electrochem.*, 14; 63-74.
- Buckley A.N., Woods R., (1984), *Appl. Surface Sci.*, 17, 401.
- Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., (1985), *Flotation of Sulphide Minerals* (editor K.S.E.Forssberg) *Developments in Mineral Processing*, Vol.6, Elsevier.
- Eriksson, G.A., (1979), *Anal. Chim. Acta*, 112, 375-383.
- Forssberg, K.S.E., Antti B.M., Palsson, B.I., (1984), *Reagents in the Minerals Industry*. Ed. Jones M.J., Oblatt R., *Inst.Min.Metall.*, London, 251-264.
- Gardner J.R., Woods R., (1979), *Int. J. Miner. Process.*, 6; 1-16.
- Garrels R.M., (1960), *Mineral Equilibria*.
- Garrels R.M., Christ C.L., (1967), *Equilibres des mineraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villars, Paris.
- Guy P.J., Trahar W.J., (1984), *Int. J. Min. Process.*, 12, 15-38.
- Guy P.J., Trahar W.I., (1985), *Flotation of Sulphide Minerals*, Forssberg K.S.E., Elsevier, The Netherlands, 61-79.
- Hamilton I.C., Woods R., (1983), *J. Electroanal. Chem.*, 118, 27-343.
- Hepel T., Pomianowski A., (1977), *Int. J. Miner. Process.*, 4, 345-361.
- Hepel M., Pomianowski A., (1972), *Zeszyty Naukowe U.J. Prace chem*, Nr 18.
- Hepel T., Pomianowski A., Hepel M., (1973), *Fiz. Probl. Przer. Kop.*, 7, 23-42.
- Heyes G.W., Trahar, W.J., (1984), *Proceedings, the Electrochemical Society*, Vol. 84 - 10, 219-232.
- Kamieński B., (1931) *Przemysł Chem.*, 15, 201.
- Lekki J., (1990), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22, 89-99.
- Lekki J., (1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 139-150.
- Lekki J., Chmielewski T., (1987), *XXI Krakowska Konferencja Nauk. - Tech. Przeróbki Kopalin, Koninki 1987*, Wyd AGH. Kraków, 125.
- Lekki J., Chmielewski T., (1990), *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III*, Ed. R. Markuszewski, T.D. Wheelock, Elsevier, 145-158.
- Leppinen J.O., Rastas J.K. (1988) *Colloids and Surfaces*, 29, 105-220.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., (1989), *Int. J. Miner. Process* 26, 259-274
- Majira H., (1968), *Can. Metall. Quart.*, 7, 269-273
- Nowak P. (1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 127-138.
- Nowak P., Strojek J.W., (1980), *Adsorpcja na elektrodach i inhibicja reakcji elektrodowych* pod redakcją Z. Galusa, PWN, Warszawa-Lódź, 253-259.

- Pawlikowska-Czubak, M., (1961), *Roczniki Chemii*, 35, 285.
Pomianowski A., (1955), *Konfer. elektrochem. PAN*, Warszawa, 167.
Pomianowski A., (1967), *Rocz. Chem.*, 41, 775-790
Pomianowski A., Czarnecki J., (1974), *J. Coll. Int. Sci.*, 47, 315
Potter R.W.:II, (1977), *Economic Geology*, 72, 1524
Pourbaix M. et al., (1966), "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, Oxford et Cebelcor, Bruxelles.
Peters E., (1986), in: *Advances in Mineral Processing*, Ed. Samasundaran, SME, Littleton, Colorado, 445-462.
Pritzker, M.D., Yoon R.H., (1984), *Int. J. Miner. Proc.*, 12, 95-125.
Pritzker, N.D., Yoon, R.H., Basilio, C, Choi, W.Z., (1985), *Can. Metall. Q.*, 24, 27-38
Richardson P.E., Maust E.E., (1976), in: *Flotation, A.G. Gaudin Memorial Volume*, Ed. M.C. Fuerstenau, AIME, Ch. 12, V. 1, New York.
Salamy S.G., Nixon J.C., (1954), *Austral. J. Chem.*, 7, 146.
Sato M., (1960), *Econ. Geol.*, 55, 1262.
Shuey R.T., 1975, *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier, Amsterdam.
Toperi D., Tolun R., (1969), *Trans. Instn. Min. Metall. Sec. C*, 78, C191.
Tribitsch H., Gerischer H., (1976), *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 26(7), 747.
Valensi G., (1950), *Compt. Rend. 2-eme Reunion, CFTCE*, Milan, 51.
Walker G.W., Stout J.W., Richardson P.E., (1984), *Int. J. Miner. Process.*, 12, 55-72.
Woods R., Richardson P.E., (1986), in: *Advances in Mineral Processing*, Ed. Samasundaran, SME, Littleton, Colorado, 154-169.

Lekki J.J., (1993), Application of metastable equilibria diagrams of sulphide minerals in mineral processing, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 13-36 (Polish text)

Principles of the construction of Eh-pH stable and metastable equilibria diagrams of Me-S-H₂O systems have been presented. It was proposed to complete the metastable diagrams with initial oxidation reactions (potential determining) for sulphide minerals containing iron. Such diagrams for PbS, Cu₂S, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, and FeS₂ were used for interpretation of the rest potentials of sulphide electrodes, as well as for explanation of collectorless flotability of these minerals vs potential. It has been shown that the metastable diagrams of Me-S-HX-H₂O systems correlate well with literature data on xanthate flotability results vs potential. Introduction of thermodynamical description of xanthate surface compounds with metastable diagrams for galena and chalcocite was proved necessary. Assuming that the electrochemical xanthate bond takes place through the proposed initial stage reactions, the well known from literature dependence of correlation between recovery and the anode density xanthate reaction was explained.

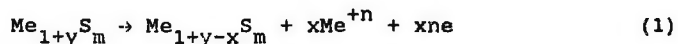
Paweł NOWAK*

EXCHANGE CURRENT DENSITY FOR THE REACTION OF EXCHANGE OF METAL IONS BETWEEN METAL SULFIDES AND SOLUTION AS THE MEASURE OF SUSCEPTIBILITY OF SULFIDE MINERALS TO OXIDATION

The exchange current densities (ECDs) for the reaction of the exchange of metal ions between the surface of several most important metal sulfides and the 0.1 mol/dm³ solutions of the ions of the metal constituting the sulfide were measured. The measured ECDs correlate well with the known susceptibilities of sulfide minerals to oxidation.

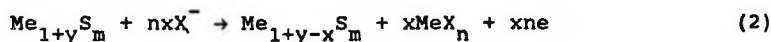
1. INTRODUCTION

It is now commonly accepted (Buckley and Walker, 1988) that the first step in the aqueous oxidation of sulfide minerals is the transfer of metal ions from the crystal lattice of the mineral to the solution. For a sulfide with the ideal stoichiometry MeS_m, this reaction may be written as follows:



where the formula Me_{1+y}S reflects the fact that sulfide may be originally non-stoichiometric (with either y>0 or y<0). When x becomes greater than y the formation of the layer of sulfur-rich (or metal-depleted) sulfide on the surface starts to grow. Such a layer of non-stoichiometric sulfide is a hydrophobic entity and its formation is considered as one of the possible reasons for the collectorless flotability of sulfide minerals (Heyes and Trahar, 1977).

In many cases the process of the sorption of a collector at the mineral surface may proceed in an analogous way:



with the formation of the layer of non-stoichiometric sulfide, too. Note that reaction (2) is also the reaction of the transfer of metal ions from the crystal lattice of the mineral to the solution.

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków

Unfortunately, there is practically no quantitative data on the kinetics of the reaction (1) in the literature. The main difficulty in studying the kinetics of reaction (1) is the dependence of the reaction rate on the stoichiometry of the surface. When the reaction (1) proceeds from left to right, the surface becomes more and more depleted in metal and the reaction rate diminishes.

In the present work, an attempt was undertaken to estimate the rate of the reaction of transfer of metal ions from the crystal lattice of a sulfide mineral to the solution for the case of several most important sulfide minerals (galena, pyrite, non-stoichiometric chalcocite, chalcopyrite). To avoid the above mentioned difficulty the measurements were performed in the following way. The metal sulfide electrode was placed in the solution containing rather high concentration of ions of the metal constituting the sulfide. In such a case the reaction (1) and the reaction opposite to reaction (1) proceed at the equal rate, which may be expressed as the reaction:



The current flowing in both directions is called the exchange current. The electrode was then polarized with low-amplitude sinusoidal potential difference symmetrical versus the rest potential of the electrode and the current response was measured simultaneously. Such a method is frequently used in the case of metal electrodes for the measurements of the exchange current density (ECD) of electrochemical reactions at metal electrodes (Sluyters-Rehbach and Sluyters, 1970, Macdonald, 1987). In the case of sulfide electrodes it was used only by the present author (Nowak and Pomianowski, 1985).

The reaction rate may be easily calculated from the measured ECD, dividing ECD by Faraday constant and the number of electrons exchanged in the reaction. Of course, the measured current also contains the capacitive component (due to charging and discharging of the electrical double layer), and only a part of the imposed potential difference operates through the interface (due to the ohmic resistance of the solution, for example). So, the measurement at one frequency of sinusoidal current is not enough to calculate ECD. Usually a series of measurements at different frequencies is performed and the equivalent electrical circuit (EEC) is chosen on the basis of the analysis of the dependence of measured interfacial impedance on frequency.

The aim of this work was to test the applicability of the method to the estimation of the ECD for metal sulfides' electrodes in solutions of

respective metal ions and to check whether this value may be used to characterize the susceptibility of a metal sulfide to oxidation in aqueous environment.

2. EXPERIMENTAL

The following minerals were used in the experiments: pyrite from Huenzala deposits in Peru, chalcopyrite from Messina (Transvall) in South Africa and galena from Brushy Creek deposits (Missouri, USA), all supplied by Wards Natural Science Establishment (Rochester, New York), and non-stoichiometric synthetic chalcocite of the composition $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ synthesized in the author's laboratory (Nowak and Pomianowski, 1989). Mineral samples were cut with a diamond saw to the shape of a cylinder and embedded in a glass tube with epoxy resin. The electrical contact to the mineral was made with silver containing conducting epoxy resin. The working surface of the electrode was gently polished on emery paper grade 800 and next on filtering paper before introducing to the solution. The solutions were made from analytical reagent grade metal sulfates and sulfuric acid, except galena for which solution containing lead nitrate and sodium nitrate was used. In all cases the solutions containing 0.1 mol/dm^3 of metal ion and 1 mol/dm^3 of base electrolyte were used. The impedance spectra were measured with a system consisting of Frequency Response Analyzer 1250 and Electrochemical Interface 1286 (Schlumberger - Solartron) and a Hewlett-Packard computer. The three-electrode configuration with either saturated calomel electrode (SCE) or mercury - mercurous sulfate - $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ electrode (MMSE) as a reference electrode was used. The EEC presented in Figure 1 was used to describe the frequency dependence of measured impedance. The equation describing the dependence of the EEC impedance on frequency was least-squares fitted to impedance data using the MINUIT program (CERN Computer Program Library). More information on the sample preparation and handling as well as data treatment may be found in previous works (Nowak and Pomianowski, 1989; Nowak, 1991; Chmielewski and Nowak, 1992).

3. RESULTS

Figure 2 presents an example of the fit of the equation, describing the impedance of the EEC from Figure 1, to experimental results in the case of pyrite electrode. A depressed semicircle, characteristic of a Faradaic reaction, changing at some frequency to a straight line, characteristic of diffusion (the so-called Warburg impedance) is clearly visible. From the diameter of the semicircle one may calculate

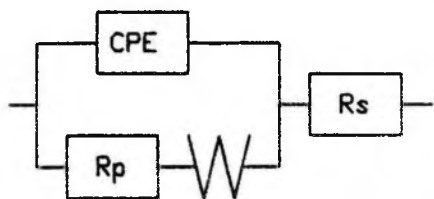


Figure 1. The equivalent electrical circuit used in the analysis of experimental data. R_p - resistivity of the Faradaic reaction, R_s - resistivity of the solution, W - diffusional (Warburg) impedance, CPE - constant phase element, used to describe the frequency-dependent double layer capacitance

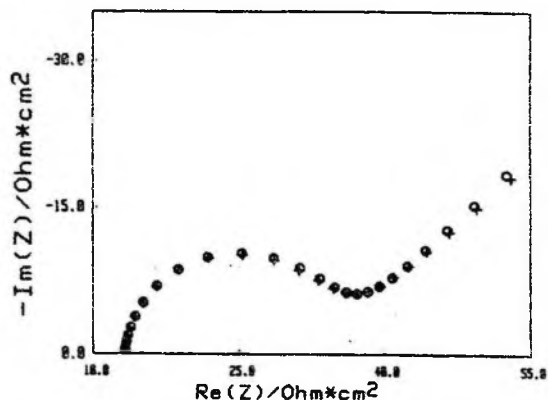


Figure 2. The imaginary part versus real part of the impedance of pyrite electrode in the $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeSO}_4$ solution, + - measured points, o - least squares fitted points

the ECD for the ion exchange reaction (reaction 3) - from the Warburg constant the diffusion coefficient may be calculated, too. The estimated values of the exchange current density for the investigated sulfides in 0.1 mol/dm^3 solutions of the respective metal ions are given in Table 1. One general comment should be made before the discussion of the results of experiments performed in particular systems. The exchange current density, like a rate constant of the chemical reaction, is a kinetic, not thermodynamic quantity and strongly depends on the state of the sample surface. So, the values presented should not be considered as "absolute" values, but rather as related to particular experimental conditions. Further, it must be stated that due to unavoidable irreproducibility of the procedure of the preparation of the sample surface some scatter of the results was observed. So, the values given in Table 1 are the mean values from at least 5 measurements.

3.1. Pyrite/ Fe^{2+} system

There are no doubts that iron in pyrite occurs as divalent ion (Shuey, 1975). So, the reaction of the transfer of an iron ion from the crystal lattice of pyrite to the solution may be described by the reaction:



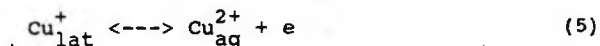
Table 1. The exchange current densities (ECD) for the reaction of the exchange of metal ions between the surface of a sulfide and the 0.1 mol/dm³ solution of metal ions (1 mol/dm³ base electrolyte)

Sulfide	Solution	Electrolyte	ECD (mA/cm ²)
Pyrite	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	0.67
Cu _{1.87} S	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	20.6
CuFeS ₂	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	8.3·10 ⁻³
CuFeS ₂	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	1.1·10 ⁻³
PbS	Pb(NO ₃) ₂	NaNO ₃	4.3·10 ⁻³

Rather high ECD for that reaction was measured (see Table 1). The reproducibility of the measured ECD was quite good (keeping in mind the above expressed remarks). In five independent measurements (the electrode surface repolished in each case), the following values of ECD were measured: 1.09, 0.41, 0.67, 0.63 and 0.57 mA/cm². Similar reproducibility was observed in the case of other sulfides investigated. Much better repeatability was observed for a series of measurements performed on the same electrode kept in the solution for some time. For example, three consecutive measurements performed after 10, 1010 and 2010 s after introduction of the electrode to the solution gave the ECD values of 1.09, 1.06 and 1.16 mA/cm², respectively. The constancy of the ECD value means that the pyrite electrode is stable in the Fe_{aq}²⁺ solution - neither oxidation nor reduction of the surface takes place.

3.2. Non-stoichiometric chalcocite/Cu²⁺ system

In all copper sulfides, copper occurs as monovalent, despite of the sulfide stoichiometry (Shuey, 1975). Unfortunately, the copper (I) salts are practically insoluble in water. It was shown (Nowak and Pomianowski, 1985) that the reaction:



proceeds in two steps, with the Cu_{aq}⁺ ion as an intermediate product. For a complex reaction, composed of two consecutive steps, the overall reaction rate must be lower than the rate of the slower step. So, at least the lower limit for the possible value of the reaction rate for the reaction



may be estimated from the measurements of the ECD in the solution of Cu(II) salt. It is to be seen from Table 1 that the ECD for the reaction (5) is very high (much higher than the ECD for metallic copper in the same solution). For the reaction (6) ECD must be even higher.

3.3. Chalcopyrite/ Fe^{2+} and chalcopyrite/ Cu^{2+} systems

As in pyrite, the formal oxidation state of iron in chalcopyrite is +2. However, the ECD for chalcopyrite in the $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ions solution is almost two orders of magnitudes lower than in the case of pyrite! Even lower ECD was observed in the case of chalcopyrite in copper (II) ions solution (see Table 1). Note, that this result is in good agreement with the observation that chalcopyrite in the initial steps of oxidation preferentially loses iron from the surface.

3.4. Galena/ Pb^{2+} system

Also in this system the ECD was very low (see Table 1), as in the case of chalcopyrite. This system was the most difficult to study - the repeatability of the measurements was much lower than in the case of the other systems. It is not surprising because the diffusion coefficients of both sulfur and lead in lead sulfide at room temperature are known to be very low. So, any accidental, uncontrolled oxidation of the surface leads to significant changes in the surface stoichiometry, which, in turn, changes the rate of reaction 3 proceeding at the surface.

4. CONCLUSIONS

The most striking observation resulting from this work is the big difference between the ECDs measured for different sulfides. The highest measured ECD is more than four orders of magnitudes higher than the lowest one. The observed differences in ECD for the reaction of exchange of metal ions between the solution and the surface layer of sulfide correlate very well with the differences in their susceptibility to oxidation. Both chalcocite and pyrite are known to oxidize fast - both chalcopyrite and galena oxidize much slower. Of course, the measurement of ECD for reaction 3 exaggerates the differences - when the reaction (1) proceeds from left to right, the surface becomes more and more depleted in metal and this process is faster for the sulfide for which the ECD is higher. So, when the oxidation proceeds, the difference in oxidation rate should diminish. The other factor is the difference of

the oxidation of sulfidic sulfur - fast in the case of pyrite, extremely slow in the case of chalcocite.

REFERENCES

- Buckley, A.N., and Walker, G.W., (1988), *Proceedings of the XVI Intern.Mineral Processing Congress*, Elsevier, Amsterdam, p. 589.
- Chmielewski T., and Nowak P.,(1992), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 25, 59.
- Heyes, G.W., Trahar W.J., (1987), *Int. J. Mineral Process.*, 1977, 4, 317
- Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy*, New York, J. Wiley & Sons.
- Nowak P., Pomianowski A., (1985), *Anal. Chem. Symp. Ser.* 22, 591.
- Nowak P. Pomianowski A.,(1989), *Colloids and Surfaces*, 41, 15.
- Nowak P.,(1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 127.
- Shuey R.T., (1975), *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier, New York.

Nowak P., (1993), Gęstość prądu wymiany reakcji wymiany jonów metalu pomiędzy siarczkiem metalu a roztworem jako miara podatności minerałów siarczkowych na utlenianie, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 37-43 (English text)

Zmierzono gęstości prądu wymiany dla reakcji wymiany jonów metalu pomiędzy warstwą powierzchniową siarczku a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworem jonów metalu dla kilku najpopularniejszych siarczków metali. Wykazano istnienie zależności pomiędzy zmierzona wartości prądu wymiany a podatnością siarczku na utlenianie.

Tomasz CHMIELEWSKI*
Janusz J. LEKKI**

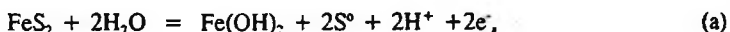
MECHANIZM ELEKTROSORPCJI $KEtX$ NA UTLENIAJĄCEJ SIĘ POWIERZCHNI CHALKOPIRYTU

Wykonano pomiary voltamperometryczne anodowego utleniania chalkopiryty, $CuFeS_2$, w roztworach buforowych o pH 4,6 i 9,2 bez i w obecności etylowego ksantogenu potasu ($KEtX$). W celu zinterpretowania obserwowanych procesów sporządzono diagramy równowag Eh-pH, zakładając stabilność kowelinu i siarki elementarnej. Przyjęto, że anodowe utlenianie chalkopiryty rozpoczyna się wówczas, gdy elektroda chalkopirytyowa osiągnie potencjał reakcji inicjujących utlenianie. W reakcjach tych tworzą się: siarka elementarna oraz jony Fe^{2+} , $FeOH^+$ lub $Fe(OH)_2$. Jonowe formy żelaza lub $Fe(OH)_2$ reagują następnie z zawartym w roztworze ksantogieniem, tworząc $Fe(EtX)_2$ lub $Fe(OH)_2EtX$. Wydzielanie dwuksantogenu zachodzi natomiast przy potencjałach równowagowych reakcji rozkładu $Fe(EtX)_2$ i $Fe(OH)_2EtX$.

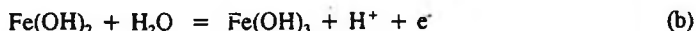
1. WPROWADZENIE

W większości prac poświęconych badaniu procesów elektrochemicznych na garnicach faz: metal/roztwór wodny lub minerał siarczkowy/roztwór wodny stosowany jest formalny opis tych procesów za pomocą wieloelektronowych reakcji elektrochemicznych. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie zachodzić mogą jedynie elektrochemiczne reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Aby prawidłowo przedstawić mechanizm procesu elektrochemicznego, zapisanego jedynie formalnie jako reakcja elektrochemiczna, należy określić reakcje pośrednie, decydujące o potencjale, a następnie reakcje następcze.

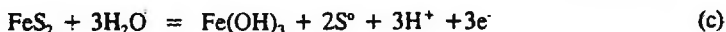
W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) zaproponowano wprowadzenie tzw. reakcji inicjujących utlenianie piryty i równocześnie decydujących o potencjale minerału. Rezultatem tych reakcji jest powstawanie na powierzchni utleniającego się minerału produktów metastabilnych. Autorzy przyjęli, że dla piryty reakcją inicjującą jest reakcja



a powstający $Fe(OH)_2$, jako niestabilny, utlenia się natychmiast do $Fe(OH)_3$



Suma reakcji (a) i (b) daje znany proces sumaryczny zapisany jako reakcja elektrochemiczna



*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

**Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, ul. Pstrowskiego 2, 44-101 Gliwice

Taki formalny zapis procesu utlenienia powierzchni pirytu podali Hamilton i Woods (1981), tłumacząc rezultaty badań elektrochemicznych na elektrodach pirytowych. Tak więc, dopiero wprowadzenie tzw. reakcji pośrednich lub inicjujących pozwala w pełni wyjaśnić wieloelektronowe procesy sumaryczne formalnie tylko zapisywane jako reakcje elektrochemiczne.

W niniejszej pracy autorzy przedstawili hipotezę mechanizmu reakcji powierzchniowego utleniania chalkopirytu (CuFeS_2) i wiązania etylowego ksantogenianu potasowego (KEtX) w procesach flotacji bezkolektorowej i ksantogenianowej. Do interpretacji obserwowanych faktów eksperymentalnych, tj. przebiegów krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych na elektrodach chalkopirytowych, przyjęto diagramy równowagowe Eh-pH z uwzględnieniem reakcji inicjujących.

2. MATERIAŁY I ROZTWORY

2.1. Elektrody

Elektrody wykonano z naturalnych próbek chalkopirytu ze złoża LGOM (Lubin Zachodni). Badania rentgenograficzne wykazały dużą czystość próbki ($> 98\%$ CuFeS_2). Sposób wykonania elektrod chalkopirytowych został opisany we wcześniejszych pracach (Chmielewski i Lekki, 1989; Chmielewski i Wheelock, 1991; Chmielewski i Walaszek, 1992).

2.2. Roztwory

Roztwory do badań elektrochemicznych sporządzano z odczynników cz.d.a. i wody podwójnie destylowanej. Pomiary woltamperometryczne prowadzono w odtlenionych roztworach buforowych o pH 4.6 (bufor octanowy) i pH 9.2 (bufor boranowy). Ponieważ roztwory KEtX łatwo ulegają rozkładowi (Jones i Woodcock, 1982), przygotowywano je każdorazowo przed pomiarami świeże z przekryształizowanego w acetonie ksantogenianu (Loba-Chemie, Austria).

3. METODYKA POMIARÓW

Pomiary woltamperometryczne realizowano w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą badaną była elektroda chalkopirytowa, elektrodą pomocniczą - platynowa, zaś elektrodą odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Mierzone potencjały przedstawiono w pracy w skali normalnej elektrody wodorowej (NEW), przyjmując potencjał nasyconej elektrody kalomelowej za równy $+0,244$ V(NEW).

4. OBLICZENIA DIAGRAMÓW RÓWNOWAGOWYCH

Diagramy równowagowe Eh-pH skonstruowano na podstawie danych termodynamicznych zawartych w literaturze: wartości swobodnych entalpii tworzenia dla form jonowych w roztworze zaczerpnięto z pracy Naumova, Ryżenki i Chodakovskiego (1971), dla ksantogenianów miedzi - z pracy Hepela i Pomianowskiego (1977), dla chalkopirytu - z pracy Kinga, Mocha i Pankratza (1973), iloczyny rozpuszczalności $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{EtX})$ - z pracy Critchley'a i Huntera (1986). Źródłem danych termodynamicznych dla form tlenkowych i wodorotlenkowych występujących w analizowanym układzie była praca Garrelsa i Christa (1965).

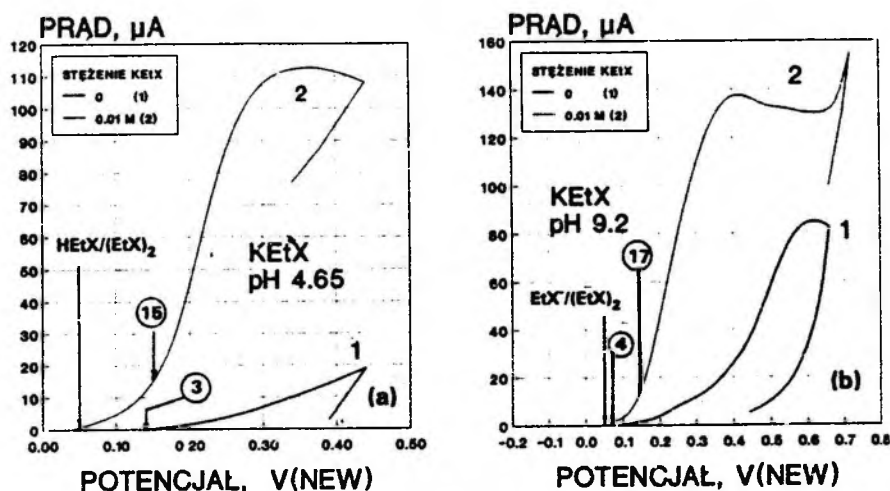
Kwas etyloksantogenowy (HEtX) jest nietrwały, dlatego istnieją znaczne różnice w podawanych w literaturze wartościach pK: 1.62 (Kakovski i Silina, 1962), 1.54 (Majima, 1961), 1.62 (Iwasaki i Cooke, 1959), 2.15 (Cook i Nixon, 1950) oraz 5.0 (Fuerstenau M.C., 1980). Czas połowicznego rozkładu przy pH ok. 3 wynosi 5 minut (Pomianowski, 1957, 1963), zaś przy

pH 2,5 już tylko 2 minuty (Allison i Finkelstein, 1971). Hepel i Pomianowski (1977) przyjmują umownie jako granicę trwałości HETX pH 3, przy którym możliwe jest wykonanie doświadczenia flotacyjnego. Autorzy ci proponują, aby na diagramach Eh-pH w pobliżu obszaru względnej przewagi HETX równowagi reakcji wykreślić liniami przerywanymi.

Pomiary potencjałów stacjonarnych elektrod wykonanych z minerałów siarczkowych w roztworach ksantogenu (Lekki, 1979), jak też pomiary potencjału dzeta zawieszin ksantogenu metali, wykazują zmiany w funkcji pH jedynie w roztworach silnie alkalicznych oraz w zakresie pH poniżej 5. Te fakty eksperymentalne stanowiły przesłankę dla przyjęcia do wszystkich obliczeń wartości $pK = 5,0$, zgodnie z pracą Fuerstenau'a (1980). W przypadku przyjęcia innych wartości pK , obserwowane zmiany zarówno potencjału stacjonarnego, jak i potencjału dzeta w zakresach $pH < 5$ należałoby wyjaśnić obniżeniem stężenia ksantogenu wskutek jego rozkładu do CS_2 i C_2H_5OH . Z tego powodu prezentowane diagramy Eh-pH dla układów z ksantogenu w roztworach silnie kwaśnych muszą być traktowane jako szacunkowe.

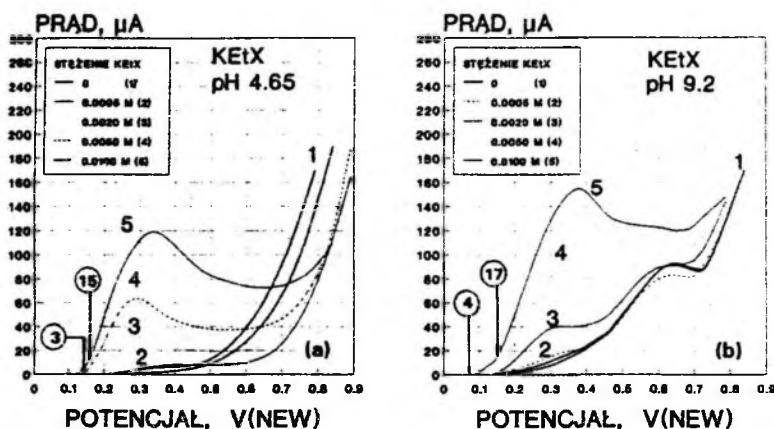
5. WYNIKI POMIARÓW

Na rys. 1a i 1b pokazano zależności voltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,6 i 9,2 bez ksantogenu (krzywe 1) i w obecności KEtX o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³ (krzywe 2). Krzywe (1) zarejestrowane w czystych buforach ilustrują proces anodowego utleniania chalkopirytu. Obserwowany wzrost prądu w roztworach bez ksantogenu wyznacza więc potencjał utleniania minerału. Istotne różnice w przebiegach krzywych na rysunkach 1a (pH 4,6) i 1b (pH 9,2) dowodzą znacznego i znanego z literatury (Gardner i Woods, 1979; Hamilton i Woods, 1984; Buckley, Hamilton i Woods, 1985) wpływu pH na badany proces anodowy.



Rys. 1. Krzywe voltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w niemieszanym roztworach buforowych o pH 4.6 (a) i 9.2 (b) bez i w obecności KEtX

Fig. 1. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in xanthate-free and xanthate-containing unstirred solutions of pH 4.6 (a) and 9.2 (b)



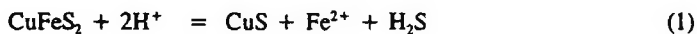
Rys.2. Krzywe woltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w niemieszanym roztworze buforowym o pH 4.6 (a) i 9.2 (b) bez i w obecności KETX o różnym stężeniu

Fig.2. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in xanthate-free and xanthate-containing unstirred solutions of pH 4.6 (a) and 9.2 (b). KETX concentration was ranged within $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M

Na rys. 2a i 2b przedstawiono wpływ stężenia KETX w zakresie od $5 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ M na przebiegi krzywych polaryzacyjnych elektrody chalkopirytowej. Elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu oraz elektrosorpcję kantogenianu na utleniającej się powierzchni chalkopirytu interpretowano na podstawie prezentowanej w tej pracy analizy termodynamicznej procesów na granicy chalkopiryt/roztwór wodny KETX.

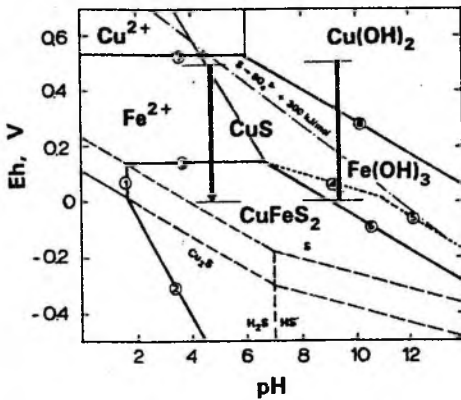
W celu zinterpretowania procesów zachodzących w układzie Cu-Fe-S-H₂O sporządzono diagram równowag Eh-pH przy założeniu stabilności chalkozynu, kowelinu i siarki elementarnej (rys. 3). Odcinkami pionowymi przy pH 4,6 i 9,2 zaznaczono zakresy potencjałów, w których prowadzono pomiary woltamperometryczne. Stosowanie diagramów równowagowych uwzględniających fazy metastabilne jest obecnie powszechnie przyjęte w literaturze do interpretacji procesów chemicznych i elektrochemicznych na siarczkuach metali. Należy jednakże zauważyć, że, w przeciwieństwie do siarczków metali dwuwartościowych, reakcje elektrochemiczne minerałów zawierających żelazo (w tym chalkopirytu) są trójelektronowe.

Na diagramie (rys.3) liniami przerywanymi zaznaczono równowagi reakcji Cu₂S/CuS oraz między H₂S i HS⁻ a siarką elementarną. Założenie takie pozwala wytypować jako prawdopodobne reakcje chalkopirytu zachodzące z wydzieleniem kowelinu lub siarki (powyżej linii przerywanych) oraz z wydzieleniem H₂S, HS⁻ lub Cu₂S poniżej tych linii. Tym samym prawdopodobna jest reakcja chemicznego roztwarzania chalkopirytu



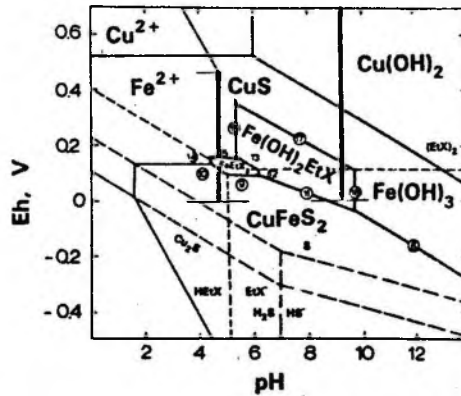
$$2\text{pH} = -2,84 - \log[\text{Fe}^{2+}] - \log[\text{H}_2\text{S}]$$

oraz elektrochemiczna reakcja redukcji tego minerału



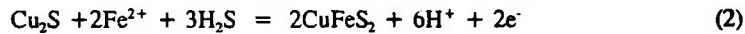
Rys.3. Diagram równowagowy Eh-pH dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$. Stężenie form rozpuszczalnych: 10^{-3} M

Fig.3. Eh-pH equilibrium diagram for $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Concentration of soluble forms: 10^{-3} M



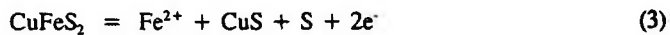
Rys.4. Diagram równowagowy Eh-pH dla układu $\text{HETX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$. Stężenie form rozpuszczalnych: 10^{-3} M

Fig.4. Eh-pH equilibrium diagram for $\text{HETX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Concentration of soluble forms: 10^{-3} M

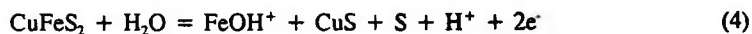


$$E_h = -0,145 - 0,088 \log[\text{H}_2\text{S}] - 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \text{ pH}$$

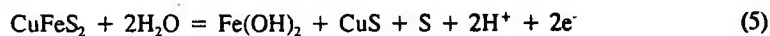
Przy wyższych potencjałach prawdopodobne jest elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu w reakcjach zachodzących z wydzielaniem kowelinu i siarki elementarnej



$$E_h = 0,228 + 0,0295 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

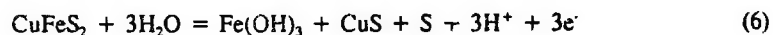


$$E_h = 0,430 + 0,0295 \log[\text{FeOH}^+] - 0,0295 \text{ pH}$$



$$E_h = 0,658 - 0,059 \text{ pH}$$

Formy żelaza(II) powstające w reakcjach (4) i (5) są niestabilne w tych warunkach E_h , będą więc przechodziły w stabilne termodynamicznie formy żelaza(III), prowadząc do sumarycznego procesu elektrochemicznego, formalnie zapisanego jako reakcja

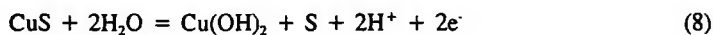


$$E_h = 0,531 - 0,059 \text{ pH}$$

Kowelin powstający w reakcjach (1) oraz (3) do (6) ulega przy wyższych potencjałach utlenieniu z wydzieleniem siarki, zgodnie z reakcjami



$$E_a = 0,618 + 0,0295 \log[\text{Cu}^{2+}]$$



$$E_a = 0,888 - 0,059 \text{ pH}$$

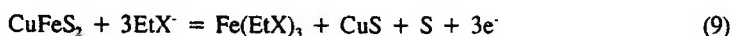
Można oczekiwać, że z powodów kinetycznych samorzutnie będą zachodzić jedynie reakcje jedno- lub dwuelektronowe. W związku z tym, dla pokazania prawdopodobnego kierunku przemian dla badanego układu, wprowadzono na diagramie równowagowym reakcje inicjujące utlenianie, tak jak to dla pirytu opisano w pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990).

W przypadku chalkopirytu reakcjami inicjującymi są reakcje (4) i (5). Niestabilne termodynamicznie produkty tych reakcji: FeOH^+ i $\text{Fe}(\text{OH})_2$ utleniają się do stabilnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i sumaryczny proces może być formalnie zapisany jako pokazana na diagramie reakcja elektrochemiczna (6). Ponieważ potencjały równowagowe reakcji inicjujących (4) i (5) są wyższe od potencjału reakcji (6), ich wprowadzenie jest równoznaczne z przyjęciem większego zakresu odporności CuFeS_2 , potwierdzonego w pomiarach woltamperometrycznych.

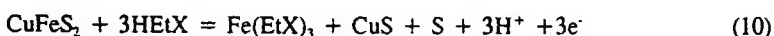
Potencjały równowagowe reakcji, przy których rozpoczyna się anodowe utlenianie CuFeS_2 , obliczone dla stężenia rozpuszczalnych form żelaza (II) 10^{-3} M, zaznaczono na krzywych woltamperometrycznych jako (3) (dla krzywych rejestrowanych przy pH 4,6) i (4) (dla krzywych rejestrowanych przy pH 9,2). Z rysunków 1a i 1b widać, że zaznaczone wartości potencjałów równowagowych reakcji inicjujących idealnie odpowiadają obserwowanemu wzrostowi prądu anodowego na elektrodzie chalkopirytowej w roztworze bez ksantogenianu.

W roztworach alkalicznych (rys. 1b) na krzywej (1) obserwuje się gwałtowny wzrost prądu powyżej potencjału 0,35 V, co odpowiada reakcji (8), tzn. utlenieniu kowelinu wydzielonego w reakcji inicjującej. Produktami tej reakcji są $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i S. Utworzenie tych stałych produktów utlenienia przejawia się obecnością pików przy potencjale ok. 0,6 V (rys. 1b).

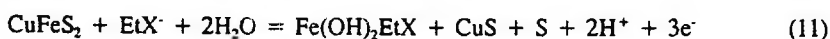
Kiedy w roztworze znajdują się jony ksantogenianowe lub kwas ksantogenowy (zależnie od pH), przy zachowaniu tych samych założeń, tj. reakcji zachodzących z wydzieleniem kowelinu i siarki, istnieje prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji



$$E_a = -0,08 - 0,059 \log [\text{EtX}^-]$$

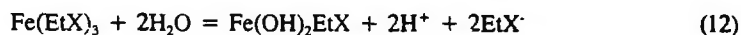


$$E_a = 0,216 - 0,059 \log [\text{HEtX}] - 0,059 \text{ pH}$$

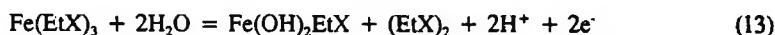


$$E_a = 0,279 - 0,021 \log [\text{EtX}^-] - 0,039 \text{ pH}$$

Obszary dominacji FeEtX_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ na diagramie Eh-pH wyznaczają linie równowag reakcji tych związków z odpowiednimi formami Fe(II) lub Fe(III)



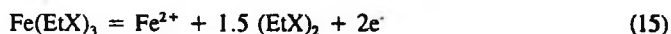
$$\text{pH} = 9,1 + \log [\text{EtX}^-]$$



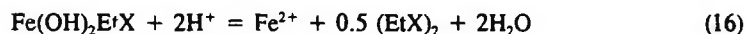
$$E_h = 0,468 - 0,059 \text{ pH}$$



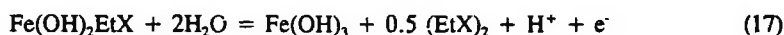
$$E_h = 0,191 - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \log [\text{EtX}^-]$$



$$E_h = 0,243 + 0,0295 \log [\text{Fe}^{2+}]$$



$$2\text{pH} = 7,6 - \log [\text{Fe}^{2+}]$$



$$E_h = 0,682 - 0,059 \text{ pH}$$



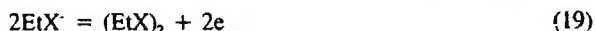
$$\text{pH} = 12,7 + \log [\text{EtX}^-]$$

Obliczone linie równowag reakcji z udziałem ksantogenianu pokazano na diagramie równowagowym dla układu $\text{HEtX-CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (rys. 4). Z rysunku widać, że w rozważanym układzie i przy założeniach stosowanych jak dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ pojawiają się fazy Fe(EtX)_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$. Należy również zauważyć, że równowagi między chalkopirytem a tymi fazami są opisane formalnie trójelektronowymi reakcjami (9), (10) i (11).

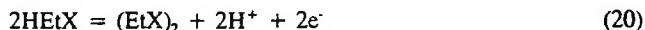
Przyjęto, że również powstawanie Fe(EtX)_3 oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ poprzedzone jest reakcjami inicjującymi (3) i (4) (rys.4). Produkty reakcji inicjujących w obecności HEtX lub jonów EtX^- reagują z utwornikiem faz Fe(EtX)_3 i $\text{Fe(OH)}_2\text{EtX}$ w jednoelektronowych reakcjach (21) i (22). Sumaryczne procesy, również dla układu chalkopirynt-KEtX, mogą być więc formalnie zapisane jako trójelektronowe reakcje elektrochemiczne (9), (10) i (11).

Powstające fazy ksantogenianu i dihydroksyksantogenianu żelaza(III) są przy wyższych potencjałach nietrwałe i ulegają utlenieniu do dwuksantogenu i odpowiednich form żelaza, tzn. Fe^{2+} i Fe(OH)_3 . Za taką hipotezą mechanizmu reakcji przemawiają krzywe woltamperometryczne (2) zarejestrowane na elektrodzie chalkopiryntowej w roztworach o pH 4,6 i 9,2.

Z rys. 1a i 1b widać, że przy potencjałach poniżej potencjałów równowagowych reakcji inicjujących obserwowany jest niewielki wzrost prądu anodowego, odpowiadający tworzeniu dwuksantogenu w reakcjach (19) i (20)



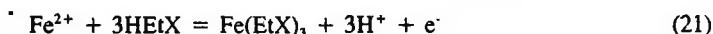
$$E_h = -0,07 - 0,059 [\text{EtX}^-]$$



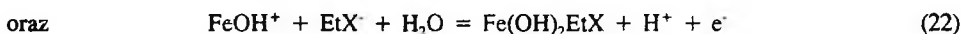
$$E_h = 0,226 - 0,059 \log[\text{HEtX}] - 0,059 \text{ pH}$$

Świadczyć to może o fakcie, że reakcje te, choć są prawdopodobne w tych warunkach, prowadzą do wydzielenia tak niewielkiej ilości produktu, że nie może on być wykrywany metodami spektroskopii FTIR-ATR (Leppinen, Basilio, Yoon, 1989).

Gwałtowny wzrost prądu anodowego obserwuje się w roztworach KEtX przy potencjałach powyżej potencjałów równowagowych reakcji inicjujących (3) i (4). Według proponowanej w tej pracy hipotezy produkty reakcji inicjujących tworzą z obecnym w roztworze ksantogেনianem fazy $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$ w jednoelektronowych reakcjach roztworowych (21) i (22)



$$E^\circ = 0,191, \quad (E = -0,278\text{V dla } 10^{-3} \text{ M Fe}^{2+})$$



$$E^\circ = -0,018\text{V}, \quad (E = -0,207 \text{ dla } 10^{-3} \text{ M FeOH}^+)$$

Początek gwałtownego wzrostu prądu odpowiada reakcjom rozkładu $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$, w których powstaje dwuksantogen (reakcje 15 i 17). Dodatkowym argumentem przemawiającym za taką hipotezą mechanizmu są krzywe voltamperometryczne na rys. 2a i 2b, rejestrowane w roztworach o różnych stężeniach KEtX w roztworze. Z rysunków tych widać, że potencjał, przy którym na krzywych voltamperometrycznych obserwuje się gwałtowny wzrost prądu, a odpowiadający reakcjom rozkładu $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$, praktycznie nie zależy od stężenia ksantogenu. W przypadku gdyby zachodziła reakcja utlenienia HEtX lub EtX^- do dwuksantogenu (reakcje 19 i 20), katalizowana przez chalkopiryt, należałoby oczekiwać obniżenia tego potencjału o 0,059 V przy wzroście stężenia ksantogenu o rząd.

6. PODSUMOWANIE

Dotychczas zarówno badania voltamperometryczne jak i pomiary spektroskopowe XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) interpretowano w literaturze na podstawie diagramów równowag metastabilnych E_h -pH, a nawet, jak np. Gardner i Woods (1979), diagramów równowag stabilnych. Uwzględniano w nich wieloelektronowe procesy elektrochemiczne, traktowane formalnie jako realizujące się reakcje elektrochemiczne. Zachodzenie takich reakcji nie jest możliwe z powodów kinetycznych.

Niniejsza praca uściśla mechanizm takich procesów w układach $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$ przez wytypowanie jedno- lub dwuelektronowych reakcji inicjujących, mogących rzeczywiście zachodzić w omawianych w pracy układach. Przyjęta hipoteza w pełni tłumaczy obserwowane zależności voltamperometryczne dla obu układów.

Hipoteza mechanizmów utleniania chalkopiryty oraz elektrosorpcji etylowego ksantogenu potasu (KEtX) na utleniającej się powierzchni chalkopiryty, postawiona na podstawie

termodynamicznej analizy układów: $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$, znajduje potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach kinetycznych, tj. woltamperometrycznych pomiarach wykonanych na elektrodach chalkopirytowych w roztworach bez i w obecności KEtX. Przedstawiona w pracy hipoteza mechanizmów reakcji na powierzchni CuFeS_2 pozostaje w zgodności z dostępnymi danymi literaturowymi.

Niniejsza praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego Nr 3 0336 91 01, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Allison S.A., Finkelstein N., 1971, Rep. Natn. Inst. Metall., No. 1125, p. 16.
- Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., 1985, *Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, Flotation of Sulphide Minerals, (K.S.E.Forsberg, Ed.), Elsevier, pp.4160.
- Chmielewski T., Lekki J., 1989, *Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthate on galena*, Miner.Engng., 2(3), 387-391.
- Chmielewski T., Walaszek B., 1992, *Procesy elektrochemiczne w układach: $\text{CuFe}_2\text{-KEtX}$ i $\text{CuFe}_2\text{-Na}_2\text{S}$* , Fizykochem.Probl.Mineralurgii, 25, 111-121.
- Chmielewski T., Wheelock T.D., 1991, *Thioglycolic acid as a flotation depressant for pyrite*, *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals IV*, Dugan P.R. and Attia Y.A. (Eds.), Elsevier, pp.295-307.
- Cook M.A., Nixon J.C., 1950, *Theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds*, J.Phys.Chem., 54, 445-59.
- Critchley J.K., Hunter C.J., 1986, *Solubility products of ferric xanthates*, Trans.IMM, Sec.C., 95, C173-C175.
- Fuerstenau M.C., 1980, *Thiol collector adsorption processes*, in: The physical chemistry of mineral-reagent interactions, Inf.Circ.U.S.Bur.Mines 8818, 7-24.
- Gardner J.R., Woods R., 1979, *An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite*, Int.J.Min.Process., 6, 1-16.
- Garrels R.M., Christ Ch.L., 1965, *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- Hamilton I.C., Woods R., 1981, *An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrotite by linear potential sweep voltammetry*, J.Electroanal.Chem., 118, 327-343.
- Hamilton I.C., Woods R., 1984, *A voltammetric study of the surface oxidation of sulphide minerals*, in: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Richardson P.E., Srinivasan S., Woods R. (Eds.), Electrochemical.Soc.Inc., Pennington, pp. 250-285.
- Hepel T., Pomianowski A., 1977, *Diagrams of electrochemical equilibria of the system copper-potassium ethyl xanthate-water at 25°C*, Int.J.Min.Process., 4, 345-361.
- Iwasaki I., Cooke S.R.B., 1959, *Dissociation constant of xanthatic acid as determined by spectrophotometric method*, J.Phys.Chem., 63, 1321-2.
- Jones M.H., Woodcock J.T., 1982, *Decomposition of ethyl dixanthogens in aqueous solutions*, Int.J.Min.Process., 10, 1-24.
- Kakovskij I.A., Silina E.I., 1962, *Termodynamičeskij metod issledovanija flotacionnych reagenov*, Trudy Naučno-Issled. i Proekt.Inst. Uralmechanobr, Swierdlovsk, 9, 3 - 47.
- King E.G., Moch A.D., Pankratz L.B., 1973, *Thermodynamic properties of copper and its inorganic compounds*, INCRA Series on the Metallurgy of Copper.

- Lekki J., 1979, *Fizykochemiczne podstawy flotowalności mineralów siarczkowych*, Prace Naukowe Inst. Chemii Nieorg. i Metatalurgii Pierw. Rzadkich Polit. Wrocław., Seria Monografie 16, Nr 41.
- Lekki J, Chmielewski T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites*, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III, R. Markuszewski and T.D. Wheelock (Eds.), Elsevier, pp.145-158.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., 1989, *In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulphide minerals under conditions of controlled potential*, Int.J.Min.Process., 26, 256-274.
- Pomianowski A., 1957, Prace Konf. Elektrochem., Warszawa, p. 167.
- Pomianowski A., 1963, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Prace Chem., No. 8, p. 87.
- Majima H., 1961, *Fundamental studies on the collection of sulphide minerals with xanthic acids*, In: On the dissociation and decomposition of xanthic acids, Sci.Rep.Res.Inst.Tahoku Univ., A13, 183-97.
- Naumov G.B., Ryzenko B.N., Chodakovski I.L., 1971, *Zbiór danych termodynamicznych*, Atomizdat, Moskwa (Russ.).

CHMIELEWSKI T., LEKKI J.J., (1993), *Mechanism of the electrochemical adsorption of KETX on the oxidizing chalcopyrite surface*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 27, 45-54 (Polish text)

Voltammetric measurements of anodic oxidation of chalcopyrite in solutions of pH 4.6 and 9.2 and in the same solutions containing potassium ethyl xanthate (KETX) have been performed. In order to explain the observed electrochemical relationships, the Eh-pH equilibrium diagrams for $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CuFeS}_2\text{-HEtX-H}_2\text{O}$ systems were calculated assuming stability of CuS and S. It was shown that the onset of anodic oxidation of chalcopyrite was observed at equilibrium potentials of reactions initiating oxidation process. The formation of Fe^{2+} and FeOH^+ ions was assumed to be a result of these reactions. Further reactions of Fe^{2+} and FeOH^+ with KETX in solutions resulted in formation of $\text{Fe}(\text{EtX})_3$ or $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$ species. The final formation of dixanthogen was at the equilibrium potentials of decomposition reactions of iron(III) xanthate and iron(III) dihydroxyxanthate forms. The suggested reaction mechanism fully explains the observed experimental relationships and confirms literature data.

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ*

BADANIA WZBOGACALNOŚCI RUD MOLIBDENOWO-WOLFRAMOWO-MIEDZIOWYCH Z REJONU MYSZKOWA

Zbadano wzbogacalność pięciu próbek rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych otrzymanych z odwiertów ze złoża sztokwerkowego w rejonie Myszkowa (środkowo-południowa Polska). Stwierdzono możliwość otrzymywania kwalifikowanych flotacyjnych koncentratów miedziowych (chalkopirytowych) zawierających ponad 16% Cu i molibdenitowych zawierających 48% Mo oraz koncentratów scheelitowych zawierających 35% WO₃. Próby wydzielania koncentratów wolframowych z odpadów po flotacji siarczków wykazały, że uziarnienie rudy, odpowiednie dla flotacji siarczków (70% ziarn -0,071 mm), jest zbyt drobne dla oleinianowej flotacji scheelitu oraz jego separacji grawitacyjnej. Do uwolnienia minerałów wolframu wystarczy zmielenie rudy do ziarn o wielkości ok. 0,2 mm.

1. WSTĘP

Hydrotermalne złoża rud miedzi, molibdenu i wolframu należą do najważniejszych źródeł tych metali w świecie (Ekiert i wsp., 1977), (Ekiert, 1985), (Gruszczuk i wsp., 1985). Takiego też pochodzenia jest złożo rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych w rejonie Myszkowa -Mrzygłodu. Zostało ono rozpoznane głębokimi wierceniami w latach 1982-1987 (Piekarski, 1988). Złożo to jest zlokalizowane w obrębie zmetamorfizowanych i sfałdowanych utworów staropaleozoicznych, rozciętych licznymi intruzjami skał magmowych typu granitoidów, diabazów i porfirów (Ekiert, 1971), (Piekarski, 1983). W złożu tym stwierdzono okruszcowanie związane z formacją molibdenowo-wolframowo-miedziową typu sztokwerkowego, formacją pirytowo-miedziową pochodzenia osadowo-ekshalacyjnego oraz formacją miedziową typu porfirowego (Piekarski, 1988, 1989), (Banaś i in., 1972). Rudy związane z dwiema pierwszymi formacjami były przedmiotem badań przerobczych opisanych w tej pracy. Badania miały na celu określenie właściwości technologicznych rud, rozumianych jako opracowanie podstaw technologicznych ich wzbogacania. Nadawę do badań stanowiły rdzenie z odwiertów pozyskane w

* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Zakład Przeróbki Kopalni i Odpadów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

trakcie rozpoznania geologicznego złoża. Przedstawione badania są częścią tego rozpoznania, a ich celem było określenie możliwości otrzymywania kwalifikowanych koncentratów poszczególnych głównych składników użytecznych, tzn. miedzi, molibdenu i wolframu. Przygotowanie reprezentatywnych próbek do badań (wybór otworów, uśrednienie rdzeni itp.) wykonali prowadzący rozpoznanie geologiczne. Należy podkreślić, że opisane w pracy wyniki wzbogacania próbek rud przygotowanych przez geologów mają charakter rozpoznawczy i mogą być traktowane jako materiał wstępny w rozważaniach nad przyszłym zagospodarowaniem złoża.

2. MATERIAŁY DO BADAŃ, METODY I URZĄDZENIA

Badaniom poddano pięć próbek rud otrzymanych z czterech otworów wiertniczych. Badane próbki oznaczone były podanymi poniżej symbolami otworów i reprezentowały materiał pobrany z rdzeni pochodzących z następujących głębokości:

PZ-10	od 205,5 do 242 m oraz od 712 do 720 m
PZ-24A	od 181,0 do 191,5 m
PZ-24B	od 258,0 do 279,0 m
PZ-29	od 644,5 do 702,5 m
PZ-31	od 973,0 do 1233,0 m

Próbki te reprezentowały różne skały, głównie typu diabazów, granitoidów i łupków (Piekarski, 1989).

Otrzymane próbki do badań o masie po kilkadziesiąt kg skruszono do uziarnienia -2mm, następnie uśredniono i oznaczono w nich zawartości głównych składników użytecznych. Dokonano także oceny mineralogicznej. Oznaczenia zawartości głównych składników metalicznych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartości procentowe głównych i towarzyszących składników metalicznych w badanych próbkach rud

Content of main and accompanying metals in investigated ores

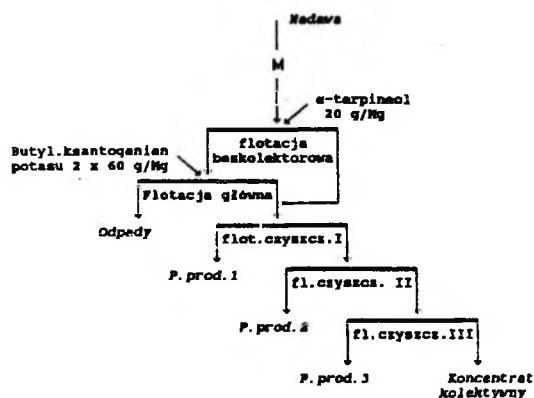
Próbka	Cu	Mo	W	Pb	Zn	Bi	Fe
PZ-10	0,52	0,017	0,003	0,002	0,007	0,0018	n.o
PZ-24A	0,55	0,008	0,02	0,010	0,013	0,0090	2,81
PZ-24B	0,35	0,003	0,02	0,023	0,009	0,0020	2,60
PZ-29	0,37	0,091	0,07	0,012	0,018	n.o.	1,43
PZ-31	0,15	0,110	0,16	0,005	0,010	0,0004	1,65

n.o.- nie oznaczano

W świecie rudy tego typu wzbogaca się wyłącznie metodami flotacyjnymi (Mitrofanov, 1967). Z przeprowadzonych przez Kamińskiego i

wsp. (1989) obserwacji mineralogicznych minerałów kruszcowych badanych rud można było wywnioskować, że flotacja również tu powinna być zastosowana jako podstawowa metoda wzbogacania.

Wstępne badania wzbogacania poszczególnych próbek prowadzono zgodnie ze schematem podanym na rys.1, a dalsze doświadczenia według

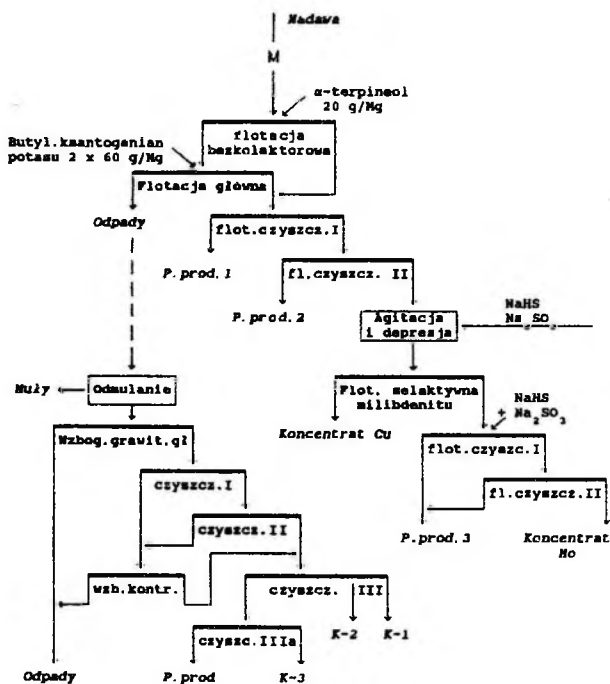


Rys. 1. Schemat doświadczeń kolektywnej flotacji siarczków
Fig. 1. Flowsheet of collective flotation of sulphides

schematów pokazanych na rys. 2 i 3. Rudę rozdrabiano do "uziarnienia flotacyjnego" bezpośrednio przed każdym doświadczeniem flotacyjnym, mieląc porcje nadawy w laboratoryjnym bębnowym młynku kulowym. Do flotacji głównej używano maszynki flotacyjnej typu "WEMCO" z komorą o pojemności 4 dm³, a flotacje czyszczące prowadzono w maszynie flotacyjnej typu "Mechanobr" z wymiennymi wirnikami i komorami o pojemności od 1 dm³ do 0,2 dm³.

Do flotacji siarczków używano zestawu standardowych odczynników flotacyjnych: butylowy ksantogonian potasu (rekrystalizowany) jako kolektor, α-terpineol (czysty, z firmy Merck) jako odczynnik pianotwórczy i wodorosiarczek sodu (techniczny, produkcji bułgarskiej) lub siarczek sodu oraz kwaśny siarczyn sodu (czyste, POCH) jako regulatory. Odczynnikiem zbierającym do flotacji minerałów wolframu był kwas oleinowy (czysty, POCH) w mieszaninie (1:1) z olejem napędowym (letni, CPN) i szkło wodne jako regulator. Dokładniejsze dane o metodach i wykonanych badaniach wstępnych można znaleźć w pracach Łuszczkiewicza i Lekkiego (1989) i Łuszczkiewicza (1990), (1991).

Koncentraty wolframowe próbowano wydzielać z odpadów po flotacji siarczków z próbek PZ-29 i PZ-31. Z próbki PZ-29 koncentrat taki wydzielono metodą grawitacyjną, wzbogacając odmulony materiał na stole koncentracyjnym typu "Wilfley" o powierzchni roboczej 0,6 m². Schemat tej operacji pokazano w lewej dolnej części rys. 2. Odpady po flotacji siarczków z próbki PZ-31 poddano natomiast flotacji przy użyciu

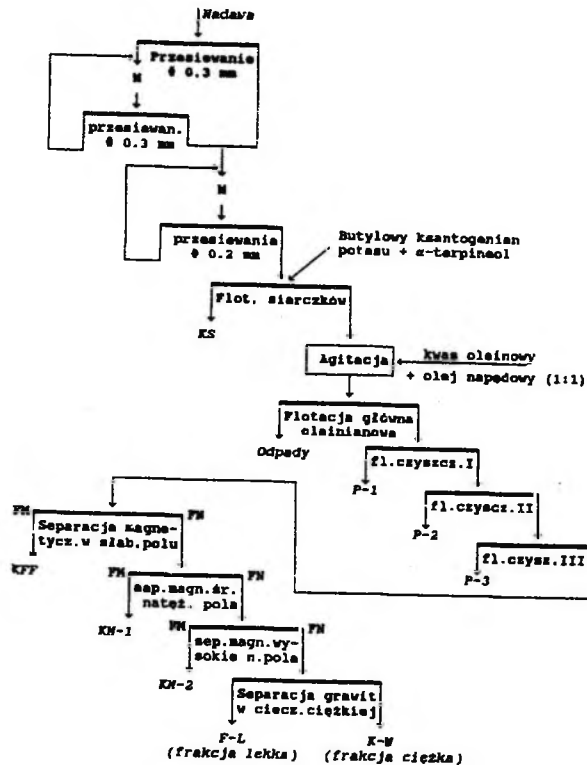


Rys. 2. Schemat doświadczeń flotacji kolektywnej siarczków i flotacji selektywnej molibdenitu oraz schemat wzbogacania grawitacyjnego odpadów flotacyjnych

Fig. 2. Flowsheet of collective and selective sulphide flotation tests and flowsheet of gravity separation of tungsten minerals

zbieracza do minerałów typu trudno rozpuszczalnych soli, wśród których spodziewano się znaleźć minerały wolframowe. Zastosowana procedurę oparto na metodyce podanej w pracy Auge i wsp. (1975). Flotację i dalsze operacje prowadzono zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 3. Otrzymany koncentrat poddano separacji magnetycznej przy użyciu izodynamicznego separatora typu "Frantz Isodynamic". Otrzymana w tej operacji frakcję niemagnetyczną rozdzielono w cieczy ciężkiej (czterobromoetanie). Frakcja minerałów ciężkich z tegoż rozdziału grawitacyjnego stanowiła koncentrat wolframowy.

Oznaczenia chemiczne wykonywano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Oznaczenia wolframu równolegle wykonywano metodą miareczkową.



Rys. 3. Schemat doświadczeń obejmujący wydzielenie koncentratu wolframowego, FM - frakcja magnetyczna, FN - frakcja niemagnetyczna
 Fig. 3. Flowsheet of gravity and magnetic separations, oleate flotation of sulphide flotation tailings. FM - magnetic fraction, FN - non-magnetic fraction

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Rozpoznanie mineralogiczne badanych prób wykazało, że głównymi minerałami użytecznymi są chalkopiryt (CuFeS_3), molibdenit (MoS_2) i scheelit (CaWO_4). Często towarzyszy im piryt i podrzędne minerały siarczkowe innych metali, jak Zn, Pb, Bi, Ag. Skale płonna tworzą głównie kwarc (do 40%), plagioklasy (do 30%), skalenie potasowe (do 20%) oraz biotyt (do 7%) (Heflik i wsp., 1989), (Salamon, 1989). Charakter mineralogiczny badanych prób wskazywał, że do uwolnienia minerałów siarczkowych niezbędne jest zmielenie rud do ziarn o wielkości mniejszej niż 0.1 mm. A to wskazuje na flotację jako zasadniczą metodę wzbogacania tych rud. Seria wstępnych doświadczeń flotacyjnych dowiodła, że najkorzystniejsze uwolnienie siarczków miedzi uzyskuje się po

zmieleniu rud do uziarnienia około 60-70% ziarn $-0,071$ mm i 45-50% ziarn $-0,071$ mm dla minerałów molibdenu.

Chalkopiryt i molibdenit, jak wiadomo, należą do jednych z najlepiej flotujących siarczków (Chander i Fuerstenau, 1972), (Hayes i wsp., 1987). Dlatego we wszystkich eksperymentach stosowano w pierwszym etapie flotację bezkolektorową siarczków, która okazała się bardzo efektywna. Uzyski Cu i Mo w koncentraty wyflotowanych bez kolektora często przekraczały odpowiednio 50 i 85% przy stopniu wzbogacenia w Cu i Mo odpowiednio 30 i 40.

W tabeli 2 zestawiono przykładowo wyniki kolektywnej flotacji siarczków próbki rudy PZ-10. Doświadczenie to jest jednym z serii eksperymentów flotacyjnych, w których zmieniano czas mielenia i wykonanych dla wszystkich próbek według schematu pokazanego na rysunku 1. W tabeli 3 zestawiono charakterystyki koncentratów kolektywnych otrzymanych w tej serii doświadczeń. Nie bilansowano w niej wolframu.

Tabela 2. Wyniki flotacji rudy PZ-10, uziarnienie 80% ziarn $-0,071$ mm
Results of flotation test for sample PZ-10 ground to 80% of -0.071 mm particles (Fig.1)

Produkt	Wychód $\gamma, \%$	Cu		Mo	
		zawartość $\lambda, \%$	uzysk $\epsilon, \%$	zawartość $\lambda, \%$	uzysk $\epsilon, \%$
Konc. Cu-Mo	1,69	17,79	51,94	0,634	62,27
P.prod. 3	4,39	3,60	27,30	0,025	6,38
P.prod. 2	3,22	0,98	5,45	0,022	4,12
P.prod. 1	1,15	0,69	1,37	0,018	1,20
Odpady	89,61	0,09	13,94	0,005	26,03
Nadawa z bilansu	100,00	0,58	100,00	0,017	100,00
Nadawa oznaczona		0,52		0,017	

λ - zawartość metalu w produkcie, ϵ - uzysk metalu w produkcie

W tabeli 4 przedstawiono wyniki flotacji rudy PZ-29 (zmielonej do uziarnienia około 50% ziarn $-0,071$ mm), wykonanej według schematu pokazanego na rysunku 2. Doświadczenie to było również jednym z serii flotacji wykonanych dla tej próbki rudy przy różnych stopniach zmielenia, jednakże otrzymany koncentrat kolektywny rozdzielono flotacyjnie na koncentrat siarczków miedzi i koncentrat siarczków molibdenu. We flotacji głównej (kolektywnej) wynoszone jest do koncentratu ponad 85% siarczków miedzi i 94% siarczków molibdenu. Koncentrat molibdenowy po czyszczeniach wydzielono ze stopniem wzbogacania około 530 przy uzysku 62% i zawartości 48% Mo z bardzo niską zawartością miedzi. Koncentrat miedziowy, choć otrzymany również z zadowalającymi parametrami (zawartość Cu - 16%,

Tabela 3. Charakterystyka kolektywnych koncentratów siarczkowych wydzielonych z badanych próbek. Doświadczenia obejmowały flotacje główną i dwukrotne czyszczenie (rys.1)

Composition of collective sulphide flotation concentrates separated from tested samples. Experiments consist of a rougher and two cleaning flotations and were carried out according to flowsheet in Fig.1

Koncentrat kolektywny wydzielony z próbki:	Cu		Mo		Zawartość klasy -0.07mm
	β , %	ϵ , %	β , %	ϵ , %	
PZ-10	7,44	78,90	0,190	67,9	80
PZ-24A	10,16	74,92	0,085	43 10	70
PZ-24B	8,15	62,64	0,051	52,15	70
PZ-29	13,06	81,01	3,310	91,50	50
PZ-31	8,70	81,60	5,600	82,02	40

β - zawartość metalu w koncentracie, ϵ - uzysk metalu w koncentracie

Tabela 4. Wyniki kolektywno-selektywnej flotacji rudy PZ-29 z wydzieleniem koncentratu chalkopirytowego i molibdenitowego; warunki eksperymentu na rys.2, uziarnienie: 50% ziarn -0,071mm

Results of flotation batch test consisting of separation of bulk sulphide concentrate and a subsequent flotation of copper and molybdenum concentrates (Fig.2)

Produkt	Wychód γ , %	Cu		Mo	
		zawartość λ , %	uzysk ϵ , %	zawartość λ , %	uzysk ϵ , %
Konc.Mo	0,12	1,4	0,41	47,900	62,47
P.prod.3	0,13	6,55	2,08	3,71	5,24
Konc.Cu	1,92	16,21	75,96	1,079	22,51
P.prod.2	0,37	2,85	2,57	0,319	1,28
P.prod.1	1,35	1,49	4,91	0,152	2,23
Odpady	96,11	0,06	14,07	0,006	6,27
Nadawa z bilansu	100,00	0,41	100,00	0,092	100,00
Nadawa oznaczona		0,37		0,091	

uzysk Cu - 75%), zawierał jeszcze około 1% molibdenu przy 20% uzysku molibdenu. Analizy mineralogiczne produktów tej flotacji wskazywały na możliwość podniesienia jakości koncentratów, zapewne przez zoptymalizowanie warunków depresji.

Tabela 5. Wyniki flotacji siarczków z rudy PZ-29 z bilansem głównych składników

Results of collective sulphide batch flotation for sample PZ-29

Produkt	Wych. γ, %	Cu		Mo		W		Fe	
		λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %	λ, %	ε, %
K, Cu-Mo	2,33	16,33	80,97	3,62	75,55	0,229	5,68	18,40	31,00
P, prod.	13,90	0,25	7,41	0,033	4,16	0,078	11,48	1,57	15,78
Odpady	44,51	0,04	4,12	0,027	11,75	0,096	49,49	0,50	17,54
Muż	35,26	0,10	7,50	0,027	8,54	0,089	33,35	1,40	35,68
Nadawa z bilansu	100,0	0,47	100,0	0,111	100,0	0,094	100,0	1,38	100,0
Nadawa oznacz.		0,37		0,088		0,070		1,43	

λ- zawartość metalu w produkcie, ε- uzysk metalu w produkcie

W tabeli 5 pokazano wyniki innej flotacji kolektywnej siarczków z próbki PZ-29, wykonanej według schematu jak na rysunku 1. Otrzymane odpady po flotacji siarczków odmulano i bilans tej operacji jest częścią bilansu zestawionego w tabeli 5. Odmulone odpady poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym według schematu pokazanego w dolnej części rysunku 2, a jego bilans zestawiono w tabeli 6. Otrzymany koncentrat grawitacyjny zawierał około 10% wolframu, co w przeliczeniu na tlenek daje 13% WO_3 lub na scheelit: 16% $CaWO_4$. Stopień wzbogacania

Tabela 6. Bilans wzbogacania grawitacyjnego odpadów z flotacji siarczków z rudy PZ-29, której bilans pokazany jest w tablicy 5

Results of shaking table test carried out for deslimed sulphide flotation tailings

Produkt	Wychód γ, %	Wolfram	
		zawartość λ, %	uzysk ε, %
K-1	0,16	10,20	25,68
K-2	0,28	4,70	20,71
K-3	0,03	1,80	0,85
P.prod	4,94	0,20	15,55
Odpady	94,59	0,025	37,21
Nadawa z bilansu	100,0	0,064	100,00
Nadawa oznaczona	48,51	0,096	49,49

λ, ε - zawartość i uzysk metalu w produkcie

Tabela 7. Bilans flotacji wraz z separacją magnetyczną i grawitacyjną koncentratu flotacyjnego z rudy PZ-31 zmielonej do uziarnienia -0,2mm (rys. 3)

Results of gravity and magnetic separations of concentrate obtained in oleate flotation of sulphide flotation tailings. Experiment was carried out according to flowsheet showed in Fig. 3

Produkt	Wychód %	W		Cu		Mo		Fe	
		λ , %	ϵ , %	λ , %	ϵ , %	λ , %	ϵ , %	λ , %	ϵ , %
K-W	0,26	28,0	40,78	1,10	1,83	2,20	5,73	2,05	0,32
K-L	3,85	1,96	42,28	0,31	7,67	0,14	5,41	6,56	15,31
KM-2	0,92	0,48	2,47	0,24	1,42	0,072	0,66	5,49	3,06
KM-1	0,83	0,89	4,14	0,096	0,51	0,058	0,48	9,65	4,86
KFF	0,71	0,38	1,51	0,15	0,68	0,020	0,14	62,4	26,86
P-3	2,26	0,053	0,67	0,035	0,51	0,015	0,34	3,11	4,26
P-2	7,31	0,035	1,43	0,033	1,55	0,011	0,81	2,13	9,44
P-1	9,18	0,008	0,41	0,016	0,94	0,08	0,74	1,4	7,79
KS	1,46	0,42	3,44	8,70	81,60	5,60	82,02	17,7	15,67
0	73,22	0,007	2,87	0,007	3,29	0,005	3,67	0,28	12,43
Nadawa z bilansu		0,18	100,0	0,16	100,0	0,10	100,0	1,65	100,0
Nadawa oznacz.		0,16		0,15		0,11		1,65	

λ - zawartość metalu w produkcie ϵ - uzysk metalu w produkcie

wyniósł około 160. Uzysk wolframu od operacji można szacować na około 25% lub 45% w odniesieniu do koncentratów głównych. Duża część minerałów wolframu traci się w odpadach po wzbogacaniu grawitacyjnym oraz w mułach wydzielonych przed wzbogacaniem. Sugeruje to, że znaczna część minerałów wolframu trafia do bardzo drobnych klas ziarnowych, z których, stosowanym tu sposobem wzbogacania grawitacyjnego, praktycznie nie da się ich wydzielić.

Spodziewać się można było również kłopotów z flotacyjnym wydzieleniem minerałów wolframu z powodu ich drobnego uziarnienia. Specyfika flotacji minerałów typu soli (scheelit) wymaga na ogół zastosowania odczynników zbierających typu kwasów tłuszczowych, a te - jak wiadomo - aby były skuteczne, często wymagają również odmulenia nadawy.

Przypuszczenia powyższe potwierdziły się w trakcie doświadczeń flotacyjnych przeprowadzanych z rudą PZ-31. Wykonano szacunkową analizę uwolnienia minerałów wolframu, badając możliwości ich wydzielenia w różnych klasach ziarnowych w cieczy ciężkiej (Łuszczkiewicz, 1991). Z analizy tej wynikało, że z materiału +0,2 mm około 60% ziarn jest

Tabela 8. Wyniki ilościowej analizy spektralnej wybranych produktów wzbogacania, którego bilans przedstawiono w tab. 7

Results of spectroscopic analysis of selected products of separation described in table 7

Pier-wiastek	Koncentrat siarczkowy KS	Koncentrat wolframowy KW	Fracja mag-netyczna KM-1	Fracja mag-netyczna KM-2
Ba	0,01	1,0	0,001-0,01	0,1
As	0,001-0,01	-	-	-
B	-	-	-	-
Si	gł	gł	gł	gł
P	0,1-1,0	1,0-10,0	-	-
Al	1,0	10,0	10,0	gł
Fe	10,0	10,0	10,0	1,0-10,0
Ge	-	-	-	-
Mg	0,1-1,0	1,0	10,0	10,0
Mn	0,1	0,1	0,1	0,1+
Cu	10,0+	10,0	0,1	1,0
Pb	1,0	1,0	-	0,01-0,1
Th	0,1	0,1-1,0	0,001-0,01	0,001-0,01
U	0,01-0,1	0,01-0,001	-	-
W	1,0	1,0 +	1,0	0,1-1,0
Zr	0,001-0,01	0,01	0,001-0,01	0,001
Ga	0,01	-	0,001-0,01	0,01
Cr	0,1	0,01	0,1-1,0	0,1
Ni	0,01	0,001	0,01	0,001-0,01
Bi	0,001-0,01	0,001-0,01	-	-
Be	-	0,0001	-	-
Ca	0,1-1,0	10,0	1,0-10,0	10,0
Mo	0,1-1,0	0,1-1,0	0,1	0,1
Sn	0,0001-0,001	0,001	-	0,001
V	0,01	0,01	0,01-0,1	0,01-0,1
Y	-	0,001	0,001	0,0001-0,001
Ti	0,001-0,01	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0
Ag	0,001-0,01	0,001+	-	0,001
Na	1,0	10,0	10,0	10,0
Zn	0,1	0,1	-	-
Co	0,001-0,01	0,001-0,01	0,01	0,001
Sr	-	0,1-1,0	-	-
La	-	0,01	-	-
Ce	-	0,01	-	-

uwolnionych, a w klasie -0,2 mm uwolnionych jest 90% ziarn minerałów wolframu. Flotacja próbki rudy PZ-31 była jedną z operacji, jakim poddano tę rudę. Schemat eksperymentów z tą próbka pokazano narysunku 3, a ich wyniki zestawiono w tabeli 7. Aby zmniejszyć do minimum ilość drobno uziarnionych mułów, rudę bardzo ostrożnie, stopniowo (selektywnie) mielono do uziarnienia 100% ziarn -0,2 mm. Flotacja kwasami tłuszczowymi była poprzedzona standardową flotacją kolektywną siarczków. Odpady z tej flotacji zawierały wiele różnych minerałów typu soli oraz minerałów tlenkowych. Jak wiadomo, kwasy tłuszczowe są zbieraczami o dość szerokim działaniu zbierającym, spodziewano się więc, że w zastosowanych warunkach flotacji do koncentratu mogły przejść, oprócz scheelitu, inne

minerały towarzyszące. Aby to wyjaśnić, otrzymane z flotacji kwasami tłuszczowymi koncentraty poddano rozdziałowi magnetycznemu i grawitacyjnemu. Jak widać z tabeli 7, otrzymany na koniec koncentrat wolframowy zawierał 28% W, co w przeliczeniu na tlenek daje 35% WO_3 lub na $CaWO_4$ 44% scheelitu. Wydzielone produkty poddano standardowym oznaczeniom chemicznym na Cu, Mo, W, Fe, a koncentrat siarczkowy, wolframowy i oba produkty magnetyczne poddano dodatkowo ilościowym analizom spektralnym. Wyniki tych ostatnich zamieszczono w tabeli 8. Z tabeli tej widać, że do frakcji magnetycznej przeszła znacząca ilość minerałów wolframu, co może świadczyć o obecności wśród nich wolframitu, który ma silne własności magnetyczne. Na uwagę zasługuje także obecność pierwiastków radioaktywnych: toru we wszystkich analizowanych frakcjach oraz uranu w koncentracie wolframowym i siarczkowym. W koncentracie wolframowym skoncentrowały się także minerały baru (prawdopodobnie baryt), jak i fosforu (zapewne apatyt), a także zauważyć można zwiększone zawartości ołowiu, strontu, tytanu i lantanowców.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Zbadano wzbogacalność pięciu próbek rudy siarczkowej ze złoża polimetalicznego w rejonie Myszkowa. Siarczki z tych rud oznaczają się bardzo dobrą flotowalnością i przy niezbyt daleko posuniętym mieleniu, do około 45-50% ziarn $-0,071$ mm, można wydzielić 90% molibdenitu. Główny minerał miedzi - chalkopiryt - wymaga nieco głębszego zmielenia do uziarnienia 60-70% ziarn $-0,071$ mm w celu zagwarantowania uzysków miedzi w koncentracie rzędu 85%.

2. Wydzielone, za pomocą standardowego zestawu odczynników (terpineol, ksantogenian butylowy), koncentraty kolektywne siarczków można rozdzielić na koncentraty molibdenu i miedzi flotacją selektywną molibdenitu z depresją pozostałych siarczków (głównie miedzi) siarczkiem sodu. Z próbki PZ-29 otrzymano koncentrat miedziowy zawierający 16% Cu przy uzysku 75% i koncentrat molibdenowy zawierający 48% Mo z uzyskiem 62%.

3. Możliwa jest flotacja bezkolektorowa siarczków Cu i Mo w pierwszym etapie wzbogacania. Flotacja taka, np. próbki rudy PZ-29, gwarantowała wyniesienie 60% minerałów miedzi i 90% minerałów molibdenu. Fakt ten świadczy o doskonałej flotowalności badanych siarczków, co będzie zapewne miało znaczący wpływ na zużycie zbieraczy.

4. Wyniki analiz uwolnienia minerałów wolframu z rudy surowej wskazują na "sprzeczność interesów". W trakcie rozdrabniania rudy do uziarnienia gwarantującego uwolnienie, a następnie skuteczną flotację siarczków, minerały wolframu bardzo łatwo przemielają się. W odpadach z

flotacji siarczków około połowy minerałów wolframu może trafić do najdrobniejszych klas ziarnowych (mułów), z których zapewne trudno je będzie wydzielić. Dla dobrego uwolnienia minerałów wolframu prawdopodobnie wystarczy zmielić rudę do uziarnienia -0,2 mm.

5. Z odmulonych odpadów po flotacji siarczków wydzielono koncentrat wolframowy metodą wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym. Zawierał on 13% WO_3 i wydzielono go z uzyskiem od operacji około 25%. Wydzielono także koncentrat wolframowy z odpadów po flotacji siarczków, flotując je kwasami tłuszczowymi z dodatkiem szkła wodnego jako depresora skały pływnej. Otrzymany koncentrat po separacji magnetycznej, następnie grawitacyjnej (w cieczy ciężkiej), zawierał około 35% WO_3 , co w przeliczeniu na $CaWO_4$ daje około 44% scheelitu w koncentracie.

Podziękowanie

Autor pragnie podziękować Panu doktorowi Kazimierzowi Piekarskiemu z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, Oddział Górnośląski w Sosnowcu, za przygotowanie próbek rudy, życzliwy nadzór merytoryczny nad badaniami i sfinansowanie prac, których wyniki opisano w tym artykule.

LITERATURA

- Auge P., Bahr A., Koser H., (1975), *Selective depression of silicates in scheelite flotation with fatty acids*. Proceed. XI-th Int. Min. Process. Congress, Instituto di Arte Mineraria, Cagliari, 691-712.
- Banaś M., Paulo A., Piekarski K., (1972), *O mineralizacji miedziowej i molibdenowej w rejonie Mrzygłodu*. Rudy i Metale Nieżelazne, R.17, Nr 1, 3-7.
- Chander S., Fuerstenau D.W., (1972), *On the natural floatability of molybdenite*. Trans. Soc. Mining Eng. AIME, 252, No 1, 62-69.
- Ekiert F., (1971), *Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Prace Inst. Geol. T.66.
- Ekiert F., (1985), *Molibden*. Złóża. W: Surowce Mineralne Świata. Molibden, wolfram, ren, skand. Praca zbior. pod red. A. Bolewskiego, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 13-24.
- Ekiert F., Gruszczak H., Smakowski T., (1977), *Złóża, zasady klasyfikacji złóż, typy złóż*. W: Surowce Mineralne Świata. Miedz. Praca Zbior. pod red. A. Bolewskiego, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 15-67.
- Gruszczak H., Smakowski T., Strzelecka-Smakowska B., (1985), *Wolfram*. Złóża. W: Surowce Mineralne Świata. Molibden, wolfram, ren, skand. Praca Zbiorowa pod redakcją A. Bolewskiego, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 145-154.

- Hayes R.A., Price D.M., Ralston J., Smith R.W., (1987), *Collectorless flotation of sulphide minerals. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. vol.2, No 3-4, 203-234.
- Heflik W., Parachoniak W. i in., (1989), *Badania utworów żyłowych i towarzyszących im procesów przeobrażeniowych w obrębie skał staropaleozoicznych podłoża w obszarze Poraj-Mrzygłód. Opracowanie Nr V-21/1989, Stowarzysz. Naukowo-Techn. Inż. i Techn. Pracowników Naftowych i Gazownictwa, Kraków.*
- Kamiński J., Wojciechowski W., Piekarski K., (1989), *Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna rud polimetalicznych z rejonu Myszkowa oraz badania możliwości ich wzbogacania i odzysku Mo, W, Cu. Raport z serii sprawozdania Nr 3/89, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.*
- Luszczkiewicz A., Lekki J., (1989), *Rozpoznanie możliwości wzbogacania i opracowanie podstaw technologii przeróbki rud polimetalicznych Cu, Mo, W. Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr I-11/S-62/89. Wrocław, marzec 1989.*
- Luszczkiewicz A., (1990), *Rozpoznanie możliwości wzbogacania rud łupkowych PZ-24 wolframowo-miedziowych. Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr I-11/S-22/90, Wrocław, lipiec 1990.*
- Luszczkiewicz A., (1991), *Badania wydzielania koncentratów wolframu z rudy PZ-31. Opracowanie niepublikowane, Wrocław, grudzień 1991.*
- Mitrofanov S.I., (1967), *Selective Flotation. Nedra Edition, Moscow (in Russian).*
- Piekarski K., (1983), *Analiza metalogeniczno-prognostyczna utworów paleozoicznych północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Roczn. Pol. Tow. Geol., vol.53, Nr 1-4.*
- Piekarski K., (1988), *Nowe dane o mineralizacji kruszcowej w utworach staropaleozoicznych na obszarze Myszków-Mrzygłód, NE obrzeżenia GZW. Przegląd Geologiczny, R.36, Nr 7(423), 381-387.*
- Piekarski K., (1989), *Pozycja geologiczna i charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna rudy miedziowej i molibdenowo-wolframowo-miedziowej typu sztokwerkowego. Rozdział w: Raport z serii sprawozdania Nr 3/89, Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadk. Politechn. Wrocławsk., 5-16.*
- Salamon W., (1989), *Badania geochemiczne minerałów kruszczowych rud polimetalicznych z rejonu Poraj-Mrzygłód. Polskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk o Ziemi, Oddział Kraków, Zakład Innowacyjno-Usługowy "Intergeo", październik.*

Łuszczkiewicz A., (1993), Preliminary study on beneficiation of molybdenum-tungsten-copper ore from the Myszków region, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 55-68 (Polish text)

The feasibility of recovery of copper, molybdenum, and tungsten minerals from a stockwork type deposit from the Myszkow region (Southern Poland) was investigated. Five ore samples in the form of cores from test bore-holes were used as the feed material. Quartz, plagioclases, potassium feldspars, and biotite were found to be the main gangue minerals, which were impregnated with sulphides. Chalcopyrite and molybdenite are the major valuable constituents. The ore also contains scheelite which is of economical importance. Flotation tests pointed to a possibility of obtaining concentrates of copper, molybdenum, and tungsten containing 16% Cu, 48% Mo and 35% WO_3 , respectively. The release analysis showed that a fine grinding to 70% of -0.071 mm particles is necessary for an effective sulphide flotation. However, such grinding is too fine for scheelite recovery from tailings of the sulphide flotation. For a successful scheelite flotation particles smaller than 0.2 mm are required and the presence of fines should be avoided.

Sedat AKKURT*, Yavuz TOPKAYA*
Gülhan ÖZBAYOĞLU**

EXTRACTION OF RARE EARTHS FROM A TURKISH ORE

In this study, the hydrometallurgical evaluation of a rare earth ore, that is located in mid-west Turkey, was investigated. It was found that the rare earths were contained in bastnasite mineral, the concentration of which was 10%. Other constituents of the ore were CaF_2 (55%), BaSO_4 (25.4%), CaCO_3 (2.8%) and minor amounts of ThO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , and SiO_2 . The physical, chemical and mineralogical characterization of the ore were done and it was decided to carry out the experiments in three different routes:

- i. Leaching of the ore samples in dilute H_2SO_4 , HCl and HNO_3 .
- ii. H_2SO_4 curing of the ore that is followed by water leaching.
- iii. After curing of the ore with H_2SO_4 , roasting of the mixture at temperatures around 200°C and subsequent leaching of the roasted product with water.

The results of leaching experiments were found to be quite promising. Leach recoveries in the range of 80 to 90% were achieved. It is planned to continue the studies to include the recovery of rare earths from the leach liquor obtained.

1. INTRODUCTION

Rare earths are a group of 15 chemically similar elements. Actually, rare earth is a misnomer simply because their relative abundance in the earth's crust is greater than that of copper, nickel, cobalt, etc (Spedding, 1978). The more common minerals containing rare earth elements are monazite, a phosphate mineral, and bastnasite, a carbonate mineral. There are also some other minerals of rare earths that are not encountered in conventional processing, e.g. xenotime, gadolinite, cerite, apatite, euxenite, samarskite, fergusonite, etc.

For over 25 years, the production of bastnasite has been the world's major source of rare earths. Previously, monazite was the principle source of rare earths (Mackey, 1986). The production of rare earths from monazite mineral is associated with several limitations due to radioactive waste disposal.

Production flowsheets in connection with the bastnasite mineral are generally accomplished by flotation, HCl leaching to remove any calcite present in the ore, roasting (to drive-off the carbon dioxide), and finally stronger HCl leaching to get all rare earths but cerium into a solution, which is followed by solvent extraction to recover the metal values (Moore, 1979).

Eskişehir, Beylikahur ore deposit, which is investigated in this study, is located in mid-west of Turkey. According to the chemical, physical and mineralogical analysis, the ore contained rare earths in bastnasite mineral (LnFCO_3). Total rare earth oxide (REO) reserve of the ore deposit was estimated to be 900000 tons with an average concentration of 3.75 % REO.

* Middle East Technical University, Department of Metallurgical Engineering, 06531, Ankara, Turkey

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

2. EXPERIMENTAL

Representative samples from the ore deposit were taken as the first step in this study. Then chemical, physical and mineralogical analyses of the ore were done. Complete chemical analysis of the ore is given in Table 1. After the analysis of the ore by XRD, SEM and other mineralogical analysis techniques, it was found that there was no considerable localization of rare earths in any of the constituents and also the size of bastnasite grains was found to be below 5 microns.

Table 1. Chemical analysis of the ore

Element or compound	Percentage weight	Method of analysis	Element or compound	Percentage weight	Method of analysis
Ce	3.00%	ICP	SiO ₂	1.30%	Gravity
La	2.70%	ICP	CaF ₂	55.00%	Gravity
Nd	0.55%	ICP	BaSO ₄	25.40%	Gravity
Pr	0.18%	ICP	Al ₂ O ₃	4.00%	Gravity
Sm	220 ppm	ICP	Fe ₂ O ₃	3.00%	AAS
Gd	120 ppm	ICP	ThO ₂	0.07%	Colorimetric
Eu	60 ppm	ICP	SrO	0.60%	XRF
Tb	<25 ppm	ICP	MnO	0.54%	AAS
Dy	60 ppm	ICP	P ₂ O ₅	1.00%	XRF
Ho	20 ppm	ICP	CO ₂	1.16%	Volumetric
Er	40 ppm	ICP	S	3.60%	Volumetric
Tm	<10 ppm	ICP	Pb	0.072%	AAS
Yb	25 ppm	ICP	Ag	0.003%	Optical spectrometer
Lu	<10 ppm	ICP	Ti	0.07%	Optical spectrometer
Y	300 ppm	ICP	V	0.02%	Optical spectrometer
CaCO ₃	2.80%	Gravity	Mg	0.20%	Optical spectrometer

At the beginning of the experimental studies, Beylikahır samples ground to -10 mesh size were subjected to a sieve analysis the results of which indicated an enrichment of rare earths at finer size fractions. In order to produce a salable concentrate with at least 60% REO, concentrating by attrition scrubbing followed by hydrocycloning was employed, but the concentration of REO in the cyclone overflow did not go up beyond 25% with a recovery of less than 70%. Keeping all this information in mind, the initial hydrometallurgical experiments were planned to make use of the original ore itself at a size of -200 mesh (74 microns).

In connection with Beylikahır rare earth ore, three different processing routes were planned:

- i. Leaching of the ore directly in acid solutions by using H₂SO₄, HCl and HNO₃.
- ii. Curing of the ore with H₂SO₄ and water leaching.
- iii. Curing of the ore with H₂SO₄, roasting of the mixture in a muffle furnace at temperatures around 200°C and subsequent leaching of the roasted product with water.

Stoichiometric calculations were done as the first step in hydrometallurgical studies. The stoichiometric amount of acid needed for the dissolution of rare earths and calcite by direct leaching was calculated for H₂SO₄, HCl and HNO₃ as:

3.79 g H₂SO₄/40 g ore

7.61 g HCl/40 g ore

4.96 g HNO₃/40 g ore

In the case of H_2SO_4 curing experiments, the amount of acid requirement was taken to be the same as that utilized in direct leaching. But, when roasting the cured mixture at temperatures around 200°C , the amount of acid was calculated so that CaF_2 , Fe_2O_3 and MnO would also react with H_2SO_4 (i.e. the stoichiometric acid requirement was taken as 42.3 g $\text{H}_2\text{SO}_4/50$ g of ore).

2.1. Direct Leaching

All direct leaching experiments were made by using 40 g of ore samples ground to -200 mesh. In each run 40 g of sample was leached with acid in a 400 cc glass beaker which was placed in a constant temperature water bath. These direct leaching experiments were performed at a solid to liquid ratio of 1 to 4, at constant stirring speed, at room temperature for 3 hours. Increasing amounts of acids were added in order to examine the amenability of ore to dissolution in highly acid solutions. As the results were examined, it was found that the rare earths dissolved by 86% when 8 fold excess of HCl was added to the leachant and by 82% when 8 fold excess of HNO_3 was added. In the case of H_2SO_4 , the results obtained were very low even after 16 fold excess acid addition.

2.2. Acid Curing and Water Leach

After having observed that leaching of the ore directly in H_2SO_4 solution did not give satisfactory leach recoveries, acid curing experiments were planned. One advantage of acid curing was that the ore came in contact with a concentrated acid (98% H_2SO_4) providing easier sulfation. It was quite important to wait for a certain time period for the curing simply because the sulfation was known to take place some time. Then, the reacted mixture was placed in a 400 cc glass beaker and the leaching was done at room temperature for 3 hours at a solid to liquid ratio of 1 to 4 in a constant temperature water bath with the help of a mechanical stirrer. Stirring speed was kept constant in each run.

In a series of experiments the effect of the amount of acid addition, waiting time and particle size were examined. The results of all these acid curing experiments are given in Table 2 and Figures 1, 2. Chemical analyses by ICP for the determination of leach recoveries were made by only analyzing the rare earth percentages of the leach residues that were also washed by distilled water amounting to more than twice the volume of leach solution.

As can be seen from Table 2 and Figure 1, the acid additions up to 8 fold of stoichiometric amount brought about an increase in the leach recoveries of rare earth elements, while further acid additions did not provide higher leach recoveries. Therefore, 8 fold of the stoichiometric amount was chosen as the technical optimum acid amount to be added. From Table 2, it can be observed that the leach recoveries of rare earths stayed almost the same at around 90% levels at all waiting times that were in the range of 5 to 40 hours. This indicated that the acid curing process proceeded reasonably fast. In connection with the effect of particle size of the sample on the leach recoveries, a series of experiments were carried out. The results are presented in Table 2 and Figure 2. It was observed that the particle size did not have a considerable effect on the leach recoveries of rare earths except at sizes finer than 100 mesh.

After the completion of acid curing and water leaching experiments, it could be concluded that Beylikahır samples as coarse as -10 mesh size could be sulfated with 8 fold of stoichiometric amount of acid. After mixing the acid and sample, a waiting time of about 5 hours could be sufficient for effective sulfation of bastnasite. In addition, it should be noted that the production of HF acid as a by-product by this process was not possible.

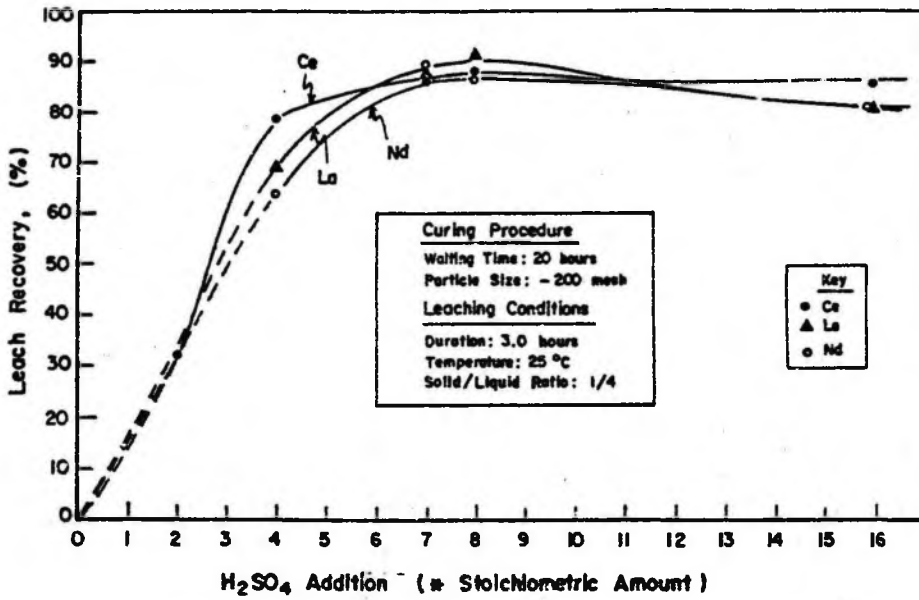


Fig. 1. Effect of the amount of H₂SO₄ addition in acid curing on the leach recoveries of rare earths

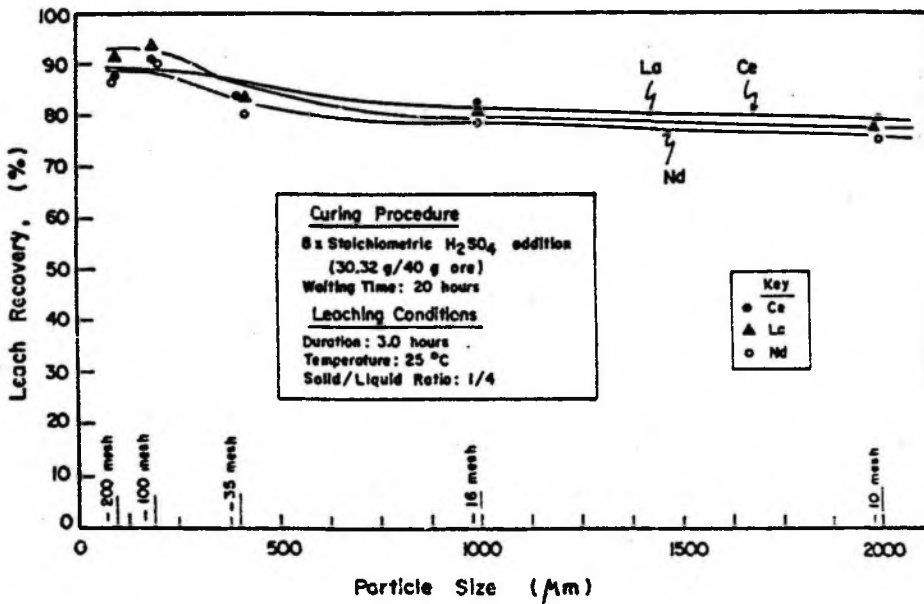


Fig. 2. Effect of the particle size of the sample on the leach recoveries of rare earths

Table 2. Results of acid curing experiments

Exp. code	Waiting time after mixing (hrs)	Amount of H ₂ SO ₄ added (g / 40 g ore)	Particle size (mesh)	Leach recovery (%)		
				Ce	La	Nd
1	20	7.58 (2)	-200	32.0	NA	NA
2	20	15.16 (4)	-200	78.5	68.9	64.1
3	20	26.53 (8)	-200	85.9	87.4	89.1
4	20	30.32 (8)	-200	87.6	91.4	86.5
5	20	60.64 (8)	-200	85.4	80.7	80.9
6	5	30.32 (8)	-100	90.4	91.1	89.5
7	20	30.32 (8)	-100	90.9	93.3	90.1
8	40	30.32 (8)	-100	89.4	92.4	92.4
9	20	30.32 (8)	-35	84.0	83.5	80.5
10	20	30.32 (8)	-16	82.3	80.3	79.0
11	20	30.32 (8)	-10	79.4	78.7	75.9

*NA: not analyzed.

**Numbers in parentheses represent the excess of acid in relation to stoichiometric amount.

2.3. Acid Curing, Roasting and Water Leach

Generally, acid curing is applied to the treatment of monazite type rare earth ores (Parker et al., 1971). But, several studies have been also recorded in connection with the acid curing treatment of bastnasite type ores (Merker, 1985).

As it is given in Table 1, the ore is reported to contain a substantial amount of CaF₂ which can be further processed to produce HF acid provided that its concentration is above some certain limit and the curing process is done at temperatures in excess of 200 °C. So, the experimental route followed in this part was planned not only to convert bastnasite to water soluble sulfate but also to produce a marketable HF acid by the dissociation of CaF₂.

Samples weighing 50 grams were mixed with calculated amount of concentrated H₂SO₄ in a porcelain crucible and a very fast reaction was observed causing the formation of a hard mass after the evolution of gasses. Then, the crucible was placed in a muffle type furnace and the temperature was fixed at the desired level. A color change was observed together with a weight loss in the range of 30 to 40% of the weight of ore sample as a result of roasting. Finally, from the reacted mass 40 grams of sample was taken for leaching. Leaching conditions were kept constant in each run. As before the temperature of leaching was taken as room temperature (a constant temperature water bath was employed for this purpose), the solid to liquid ratio was chosen 1 to 4 and the duration of leaching was taken as 3 hours. The leaching experiments were done in 400 cc glass beakers with the help of a mechanical stirrer operating at a constant speed.

Among the experimental parameters investigated in roasting were:

- amount of H₂SO₄ addition,
- temperature of roasting,
- duration of roasting,
- particle size of the sample used

All pertinent data for the acid curing and roasting experiments are given in Table 3 and Figures 3 and 4. As can be seen from Table 3 and Figure 3, the effect of the amount of H₂SO₄ addition was quite important from the point of view of acid consumption. In other words, the leach recoveries of Ce and La increased up to the stoichiometric acid addition, while there was no

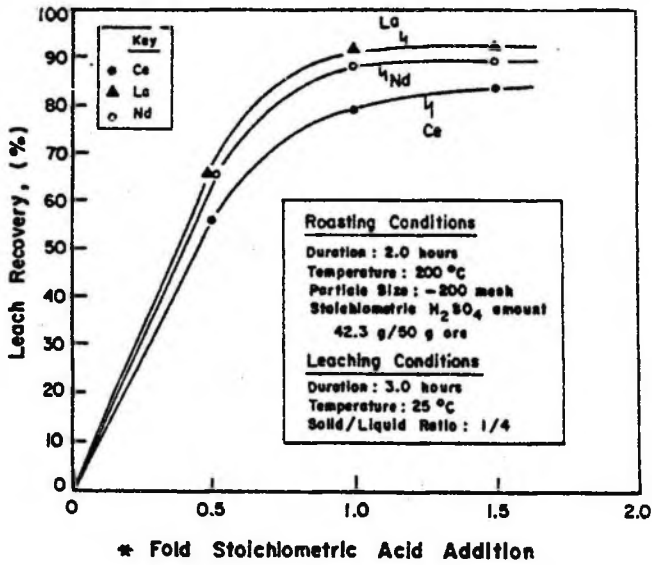


Fig. 3. Effect of the amount of acid addition in curing and roasting on the leach recoveries of rare earths

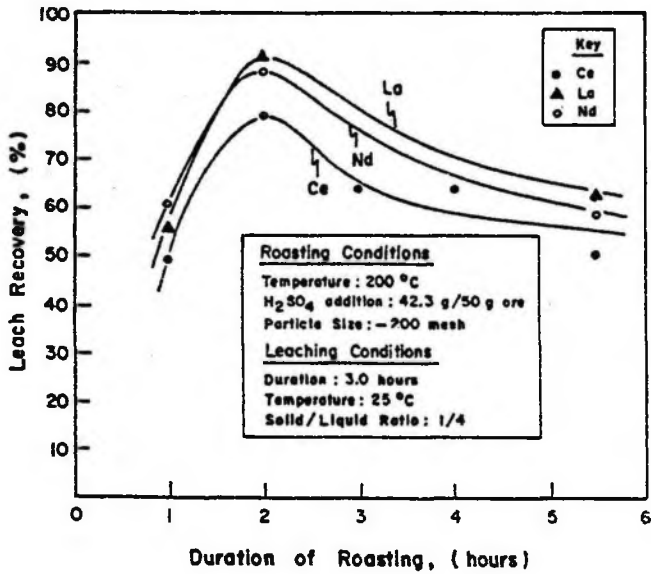


Fig. 4. Effect of the duration of roasting on the leach recoveries of rare earths

considerable increase in the leach recoveries with acid additions in excess of the stoichiometric amount. From Table 3, the temperature of roasting was observed not to affect the leach recoveries of rare earths to a large extent. But, at this point it must be emphasized that the temperature of roasting was chosen as 200°C in order to be able to collect HF gas as a valuable by-product. The effect of the duration of roasting was observed to be quite interesting simply because the leach recoveries of rare earths decreased after roasting for more than 2 hours. This tendency of the ore can be seen from Table 3 and Figure 4. It was thought that some sort of an insoluble compound formed in excessive roasting periods. Further experiments are planned to find out the reason for this drop. Effect of the particle size of the sample used on the leach recoveries of rare earths was also examined and the results are given in Table 3. The results indicated that the particle size of the sample did not have a considerable effect on the leach recoveries. So a particle size of -10 mesh could be employed for acid curing, roasting and water leaching process.

Table 3. Results of acid curing, roasting and water leaching experiments

Exp code	Roasting conditions				Percent leach * recovery		
	Temp. (°C)	Time (hrs)	H ₂ SO ₄ ** addition (g/50g ore)	Particle size (Tyler mesh)	Ce	La	Nd
12	200	2.0	21.15 (0.5)	-200	56.5	65.4	65.6
13	200	2.0	42.30 (1.0)	-200	79.6	91.2	88.4
14	200	2.0	63.45 (1.5)	-200	83.9	92.0	89.1
15	100	2.0	42.30 (1.0)	-200	79.0	92.5	NA
16	250	2.0	42.30 (1.0)	-200	77.6	89.6	NA
17	300	2.0	42.30 (1.0)	-200	77.7	92.2	NA
18	200	1.0	42.30 (1.0)	-200	49.3	55.8	60.5
19	200	3.0	42.30 (1.0)	-200	63.8	NA	NA
20	200	4.0	42.30 (1.0)	-200	64.1	NA	NA
21	200	5.5	42.30 (1.0)	-200	50.6	62.2	58.8
22	200	2.0	42.30 (1.0)	-200	78.6	90.9	86.5
23	200	2.0	42.30 (1.0)	-35	82.3	90.4	80.6
24	200	2.0	42.30 (1.0)	-16	80.3	89.9	81.7
25	200	2.0	42.30 (1.0)	-10	80.7	88.9	81.4
26	200	2.0	42.30 (1.0)	-1 cm	77.4	NA	NA

*Leaching Conditions: Temperature: 25°C, duration: 3.0 hours, solid/liquid ratio: 1/4

**Numbers in parentheses represent excess of acid in relation to stoichiometric amount

In addition, an acid curing, roasting and water leaching experiment was performed using a cyclone overflow concentrate containing 23% REO and similar results were obtained as those of the original ore. Further experiments with the concentrate are continued. Recovery of rare earths from solution are also being planned.

3. CONCLUSIONS

Eskişehir, Beylikahır rare earth ore deposit was found to contain rare earths in bastnasite mineral. The mineralogical studies revealed that bastnasite was extremely small in size being mostly in a few microns size range. A semi-concentrate containing about 25% REO was produced by physical separation techniques but this was not a salable product.

Among the three experimental routes examined, it was found that each route had its own advantages and disadvantages. As far as the direct leaching with H_2SO_4 is concerned the results were not promising at all. But if direct leaching with HCl or HNO_3 is considered more than 85% of leach recoveries could be accomplished. In connection with the acid curing and leaching experiments, the results indicated quite promising leach recoveries. More than 80 to 90% of each rare earth could be taken into solution. One important finding was that the process was nearly independent of the particle size of the sample used. Acid curing, roasting and leaching experiments were found to be a possible means of taking rare earths into solution in the range of 70 to 90% as well as producing HF acid as a by-product.

It is planned to continue of the experiments to include the optimization of leaching experiments in each case and the recovery of individual rare earths from the leach liquor obtained.

REFERENCES

- Mackey T.S., (1986), Recent Developments in USA, Rare Earth Technology, Proceedings of a Symposium, Society of Min. Eng., Littleton, Colorado.
- Merker G., (1985), Deutsche Demokratische Republik, Patent No:DD 262845 A1, 1985.
- Moore C.M., (1979), Rare Earth Elements and Yttrium, U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, Washington.
- Parker J.G. and Baroch C.T., (1971), The Rare Earth Elements, Yttrium and Thorium, A Materials Survey, Bureau of Mines, IC 8476, U.S. Dept. of Interior, Washington DC.
- Spedding E.H. (1978), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.1, (Ed. Gschneider K.A., Jr and L.Eyring) 15, Amsterdam, North-Holland.

Akkurt S., Topkaya Y., Özbayoglu G., (1993), Ekstrakcja ziem rzadkich z rudy tureckiej, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 69-76, (English text)

Badano hydrometalurgiczne właściwości tureckiej rudy ziem rzadkich. Stwierdzono, że ziemie rzadkie zawarte są w bastnezycie, którego zawartość wynosiła 10%. Pozostałymi składnikami są CaF_2 , (55%), $BaSO_4$ (25,4%), $CaCO_3$ (2,8%) oraz mniejsze ilości ThO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO i SiO_2 . Na podstawie fizykochemicznej i mineralogicznej charakterystyki rudy zdecydowano się na prowadzenie eksperymentów trzema sposobami: i) ługowanie rudy rozcieńczonym kwasem siarkowym, solnym i azotowym, ii) traktowanie rudy kwasem siarkowym, po czym następowało ługowanie wodą iii) traktowanie rudy kwasem siarkowym, a następnie prażenie rudy w temperaturze około 200 °C i ługowanie produktu prażoną wodą. Wyniki ługowania były zachęcające. Uzyski ługowania wynosiły od 80 do 90%. Planuje się kontynuowanie badań i ich rozszerzenie na odzyski ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu.

Janusz GIRCZYS*

WPLYW pH NA FLOTACJĘ WĘGLI ENERGETYCZNYCH

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

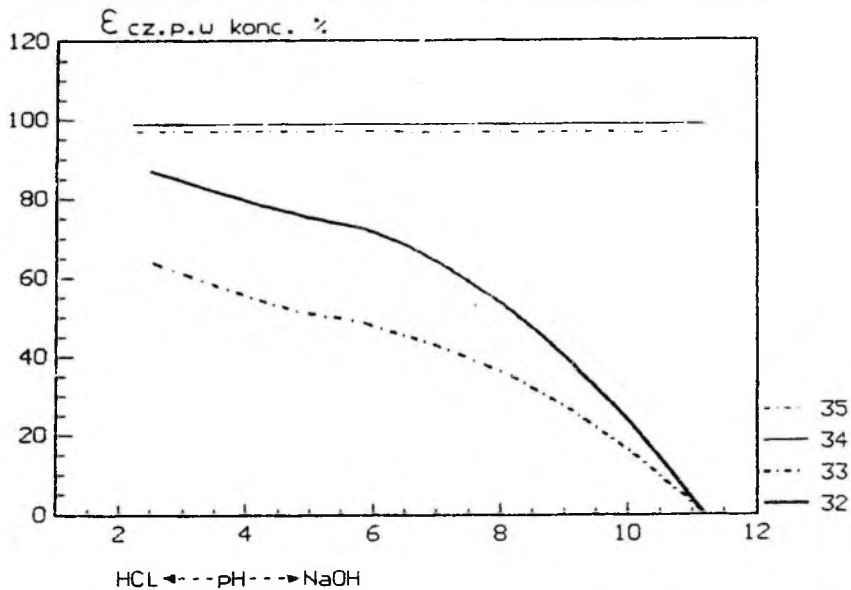
1. WPROWADZENIE

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

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

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

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



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

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

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

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

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

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Oddziaływanie powierzchni węgla z roztworem

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

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

2.2. Flotacje

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

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

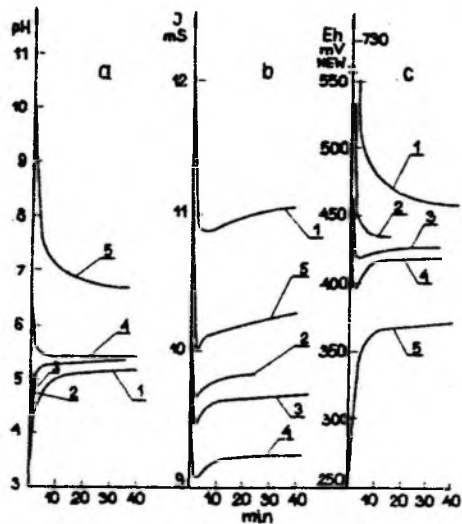
3. WYNIKI DOŚWIADCZEN

3.1 Zmiany własności roztworów spowodowane oddziaływaniem z powierzchnią węgla

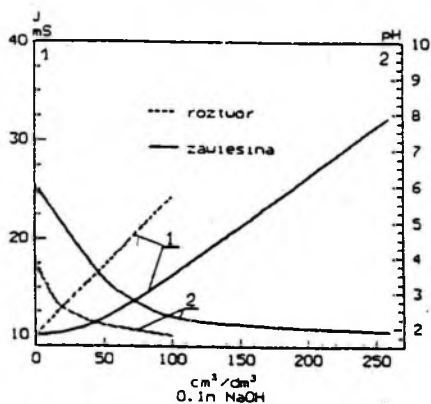
Wprowadzenie do roztworu wodnego próbki sproszkowanego węgla powoduje zmiany przewodnictwa, kwasowości i potencjału redox tego roztworu. Zmiany tych wielkości mają charakterystyczne cechy, które zilustrowano na przykładzie węgla z KWK Siersza. Kinetykę zmian i własności roztworów wodnych po wprowadzeniu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

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

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

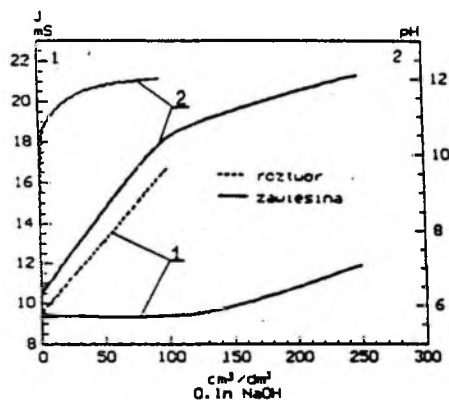


mierzone wielkości po wprowadzeniu węgla początkowo podlegają szybkim zmianom, by po kilku minutach powoli dochodzić do wartości równowagowych. Najszybciej przebiegają zmiany przewodnictwa roztworu.



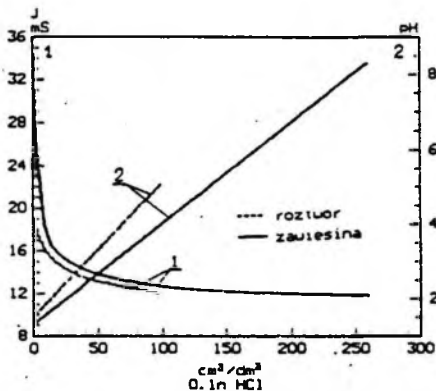
Rys.3. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze wodnym NaCl oraz samego roztworu spowodowane dodatkiem HCl, dla węgla surowego

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



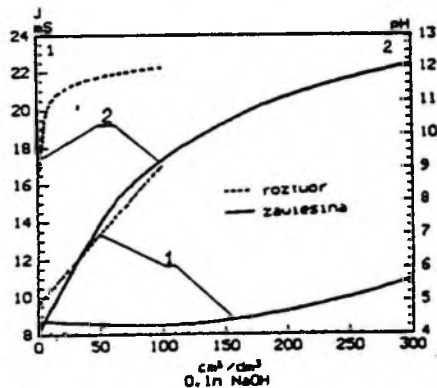
Rys.4. Zmiany przewodnictwa (I) i odczynu (pH) zawiesiny węglowej w 0.02n roztworze NaCl oraz roztworu czystego spowodowane dodatkiem 0.1n NaOH, dla węgla surowego

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



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

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



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

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

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

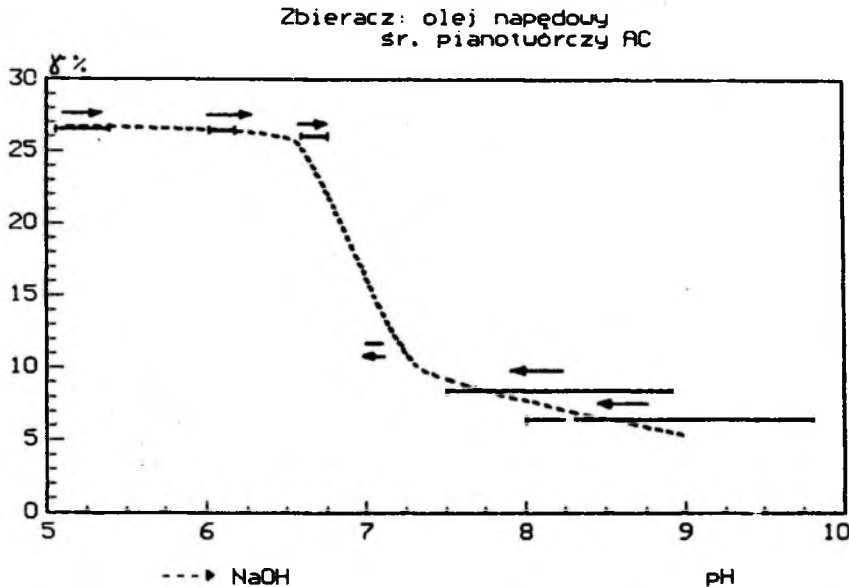
Tabela 1. Wartość pH buforowego
Values of buffered pH

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

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

3.2. Wyniki flotacji

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



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

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

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

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

Flotację półtechniczną prowadzono przy następujących parametrach:

- koncentracja części stałych w nadawie 100 kg/m³
- odczynnik flotacyjny: olej napędowy (ON) + alkohole ciężkie (AC) w mieszaninie 85% lub 75% ON i 15% lub 25% AC
- dawka odczynnika 2,5 lub 3,0 kg/Mg
- natężenie dopływu nadawy do flotacji 40 dm³/min
- pH: naturalne, regulowane Ca(OH)₂ lub regulowane HCl

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

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

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

** wg PN 90/G 04510

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

4. OMÓWIENIE

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

Alkalizowanie roztworów wodnych przez zawiesiny węglowe może wynikać z:

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

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

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

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

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

5. WNIOSKI

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

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

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

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

drobnych wprysnąć alkalicznej skały, stanowiącej tzw. popiół wewnętrzny.

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

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

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

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

LITERATURA

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

- Sadowski Z., Venkatadri R., Druding J.M., Morkuszewski R., Wheelock T.D., (1988), *Behavior of oxidized coal during oil agglomeration*, Coal Preparation, Vol.6/pp 17-34.
- Sobieraj S., Majka-Myrcha J., (1980), *Badanie własności elektrokinetycznych oraz flotowalności węgla górnośląskich o różnym składzie petrograficznym*, Fizykochemiczne Problemy Mineralogii, Wrocław.
- Stachurski J., Michałek M., (1986), *Zjawiska elektrokinetyczne w emulsyjnej flotacji różnych typów węgla*, Referat na VIII nauk.-przem. seminarium "Flotacja Węgla", Katowice-Jastrzębie Zdrój.
- Strażesko D.N., Tarkowska J.A., (1972), *Chemiczna natura powierzchni, zbierająca wymiana jonowa i powierzchniowe kompleksowanie na utlenionym węglu*, Adsorpcja i adsorbenty, Kijów, Wyd."Mysł Naukowa", s.7-17 (ros.).
- Sukogiki Mori, Misko Okamoto, Tsukogushi Haro, Kinjiro Aso, (1984), *Zeta potential of coal fine particles in aqueous suspension*, Ed.J. van Brakel Delf, University of Technology.
- Wen W.W., Sun S.C., (1977), *An electrokinetic study on the amine flotation of oxidized coal*, Trans Am.Inst.Min.Enegs. 262.
- Yarar B., Leja J., (1982), *Flotation of weathered coal fines from Western Canada*, IX International Coal Preparation Congress, New Delhi.
- Ye Y., Jin R., Miller J.D., (1989), *Thermal treatment of low-rank coal and its relationship to flotation response*, Coal Preparation, vol 6, s.1-16.
- Girczys J., (1993), *The influence of pH on flotation of steam coals*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 27, 77-88 (Polish text)

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

Jerzy SABLİK*

THE USE OF MDB REAGENT AS A COLLECTOR OR PROMOTER IN THE FLOTATION OF METALLURGICAL COALS

Flotation of metallurgical coals has been examined using maleate dibutyl (MDB) either as collector or promoter. It has been found that MDB improves metallurgical coal flotation when compared with the standard dodecane or Diesel oil used by industry. This effect may be explained by the presence of a double bond in MDB molecule and the effect of the π electrons on interaction with coal surface.

1. INTRODUCTION

The condition for achieving the optimum technological effect in coal flotation is the correct choice of surface-active substances which in cooperation with each other promote maximum hydrophobicity of the surfaces of the coal grains. This also contributes to the formation of a three-phase froth with the most advantageous properties from the point of view of the flotation process. Apart from the standard collectors and frothers normally used, there exist useful influences on the yield and recovery of combustible substance in the concentrate. This includes also selectivity and frequently also the kinetics of the flotation process. These influences are exerted by surface-active compounds (tensides) known as promoters (stimulators) (Klassen, 1966; Sablik and Makula, 1973; Ivanov et al., 1976; Sablik et al., 1976; Brooks and Bethell, 1979; Holvorsen, 1979; Sablik, 1982, 1984; Nimerick, 1982; Schick and Villa, 1983; Laskowski and Miller, 1984; Stahl, 1985).

The number of substances described in technical and patent literature which are used as promoters has been continually increasing. However, the effectiveness of reagents of this type depends both on their own chemical structure, the structure of the accompanying collectors, frothers, the physicochemical surface structure of the coals and frequently on the properties of the mineral substances found with the coals in the slurries. It may be postulated that the action of the promoters also depends on the pH and on the ionic strength of the solution. Substances used as promoters can exhibit collector properties

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

independently, however it is more advantageous if they are used in the flotation process as promoters of the apolar collectors action (Sablik 1986).

Physicochemical studies of the surface structure of coals of various types have shown large energy differentiations between the various points (zones) of the coal surfaces (Keller, 1987; Wierzchowski and Sablik, 1991) including coking coals. This is despite the fact that the mean surface hydrophobicity of coals at this degree of coalification is high (Sablik, 1985). Consideration of these circumstances leads to the conclusion that the collectors currently successfully used in industrial coal flotation, i.e. collectors of apolar structure such as kerosene or diesel oil formed principally of aliphatic hydrocarbons, are not, from the theoretical point of view, collectors of optimum effectiveness. This hypothesis was confirmed when introducing FK as a collector for coal flotation (Sablik, 1989) containing no aliphatic hydrocarbons and being simply a certain kind of alkylarilic hydrocarbon.

Reported here are the results of tests conducted on the flotation of coal slurries using MDB (maleate dibutyl) (Sablik et al., 1989), which is an organic ester with a double bond in the acid radical, as a collector or promoter in the flotation of coking coals.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Characteristic parameters of the tested coals

Test material was taken from samples of coal slurry from four mines in which bituminous coking coals occur (type 35 according to Polish classification). A brief compilation of analytical and granulometric parameters of the tested coals is given in Tables 1 and 2. Coals of this kind characteristically exhibit high mean natural hydrophobicity and relatively large flotation response (Sablik 1982, Sablik and Brzezina 1992).

The slurries tested differ considerably in their particle size distribution, particularly in the content of particle size fraction class below 0.06 mm [see Table 2].

2.2. Flotation reagents

Two sets of flotation reagents were used as standards, with two sets being the object of the investigations. The basic reference system was formed by the results obtained when using in the flotation process n-dodecane (DD) as a collector and MIBC as a frother recommended in the

Table 1. Short characteristics of the coal fines evaluated

Coal sample No	Mine	Ash content, A^d , %		Carbon content C^{daf} , %	Mean contact angle deg
		in clean coal rock	in fines below 500 μm		
1	Moszczzenica	4.86	28.8	87.36	88
2	Morcinek	4.48	19.0	89.37	86
3	1-Maja	1.75	20.0	87.02	88
4	Borynia	2.95	19.9	86.10	87

Table 2. Granulometric characteristics of the coal fines evaluated

Granulometric analysis, μm	Yield, %			
	Sample No	Sample No	Sample No	Sample No
	1	2	3	4
+ 500	2.7	10.5	1.1	0.2
500 - 300	5.4	19.1	7.2	1.3
300 - 200	17.4	17.8	23.8	9.4
200 - 100	14.1	12.0	18.3	24.3
100 - 60	5.4	3.2	11.6	22.6
- 60	55.0	37.4	38.0	42.2

Draft Standard ISO (1987). This was introduced into the suspension in the form of a 9:1 mixture, in a quantity of 1 kg/t of slurry.

The second flotation reagent taken as the standard for comparison of results was formed of diesel oil (ON) and higher alcohols (AC) mixed in a ratio of 9:1. This reagent is used on an industrial scale for the flotation process. The earlier determined unit additions of this reagent differed for the various tested slurries as follows:

- 1,5 kg/t slurry, Moszczzenica mine,
- 1,5 kg/t slurry, Morcinek mine,
- 0,9 kg/t slurry, 1-Maja mine,
- 0,5 kg/t slurry, Borynia mine.

During the course of the tests the MDB substance (manufactured by Erg Boryszew in Sochaczew) was employed both as a collector in the mixture with higher alcohols (AC) in a ratio of 9:1, and also as a

Table 3. Flotation results of the coals evaluated at various reagent conditions

Coal sample No Tab.1	Reagent composition	Reagent dose g/kg	Flotation preformance	Combustible matter recovery
1	DD(90%);MIBC(10%)	1.0	Fig.1a curve 1	15.4
1	ON(90%);AC(10%)	1.5	Fig.1a curve 2	76.6
1	MDB(90%);AC(10%)	1.5	Fig.1a curve 3	87.4
1	ON(85%);AC(10%);MDB(5%)	1.5	Fig.1a curve 4	82.3
2	DD(90%);MIBC(10%)	1.0	Fig.2a curve 1	85.8
2	ON(90%);AC(10%)	1.5	Fig.2a curve 2	87.1
2	MDB(90%);AC(10%)	1.5	Fig.2a curve 3	92.6
2	ON(85%);AC(10%);MDB(5%)	1.5	Fig.2a curve 4	96.2
3	DD(90%);MIBC(10%)	1.0	Fig.3a curve 1	92.4
3	ON(90%);AC(10%)	0.9	Fig.3a curve 2	89.0
3	MDB(90%);AC(10%)	0.9	Fig.3a curve 3	95.5
3	ON(85%);AC(10%);MDB(5%)	0.9	Fig.3a curve 4	92.9
4	DD(90%);MIBC(10%)	1.0	Fig.4a curve 1	96.7
4	ON(90%);AC(10%)	0.5	Fig.4a curve 2	86.3
4	MDB(90%);AC(10%)	0.5	Fig.4a curve 3	94.6
4	ON(85%);AC(10%);MDB(5%)	0.5	Fig.4a curve 4	94.5

promoter in the mixture with diesel oil (ON 85%), alcohols AC (10%) and MDB (5%). The unit additions for slurries from the individual mines were the same as for the standard reagent (ON+AC).

2.3. Test procedure

Experiments were conducted in a mechanical type laboratory flotation machine of capacity of the chamber 1dm^3 . Impeller speed was 1200 r.p.m. All experiments were carried out using the fractionated flotation method making it possible to follow the kinetics of the process. In each case the concentration of solids in the mixture was 100 g/dm^3 . The reagent was added to the feed, with a calibrated dropper, in portions up to a quantity of 70% of the planned dose at the beginning of the experiment, and 15% after abstracting both the I and II concentrate fractions. The suspension already with the introduced reagent was seasoned for 30 s with air access shut off. The yield and also ash content in the flotation products were determined.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Experimental results are shown graphically in Figs.1-4 and given in Table 3. In the Figures marked a) the experimental results are presented by means of kinetics curves, and in those marked b) in the form of M-curves of mean values.

The influence of MDB, in the form of a collector or promoter, on the flotation response of coal from the Moszczenica mine is quite apparent, while results obtained in both cases are adequate. The reagent comprising ON+AC has substantially less effect, while the standard reagent (DD+MIBC) in a quantity of 1 kg/t of slurry provokes only a very slight flotation response (Fig. 1 a). The flotation kinetics are clearly better in the cases in which the flotation reagent contains MDB.

Analysis of M-curves (Fig. 1 b) also shows that for coal from the Moszczenica mine, flotation response in conditions close to standard conditions is very small, from the technological point of view of no practical significance (curve M1). The application of the reagent MDB in the form of a collector or promoter together with an increased addition of reagent (Table 3) gives advantageous results (curve M3) which are better than when the collector is diesel oil (curve M2).

Coal from the Morcinek mine reacts to the presence of the substance MDB similar to the coal from the Moszczenica mine. However, differences occur in the details. Reagents containing tested MDB promote a greater flotation response and cause a greater flotation rate for this coal in comparison with reagents in which the collector is diesel oil or dodecane (Fig. 2a). In the case of coal from the Morcinek mine a characteristic feature is that points determined from various experiments tend to concentrate, in practice, around one M-curve. However the points determined under the influence of ON and DD collectors correspond to a smaller yield of concentrate (Fig. 2b). Hence, it would appear to be probable that the yield of concentrate for cases in which the collectors are ON and DD could be increased by increasing the addition of these reagents. It is also noteworthy that the greatest yield of combustible substance is found when the substance MDB is used as a stimulator (Table 3).

Similarly as in the flotation of coal from the Moszczenica mine, conclusions may be drawn from the results obtained both for coal from the 1-Maja mine (Fig.3, Table 3) and for coal from the Borynia mine (Fig.4, Table 3). In both these cases the unit additions of flotation reagent necessary to obtain technologically acceptable results are relatively small, which means that the standard addition (1 kg/t) is

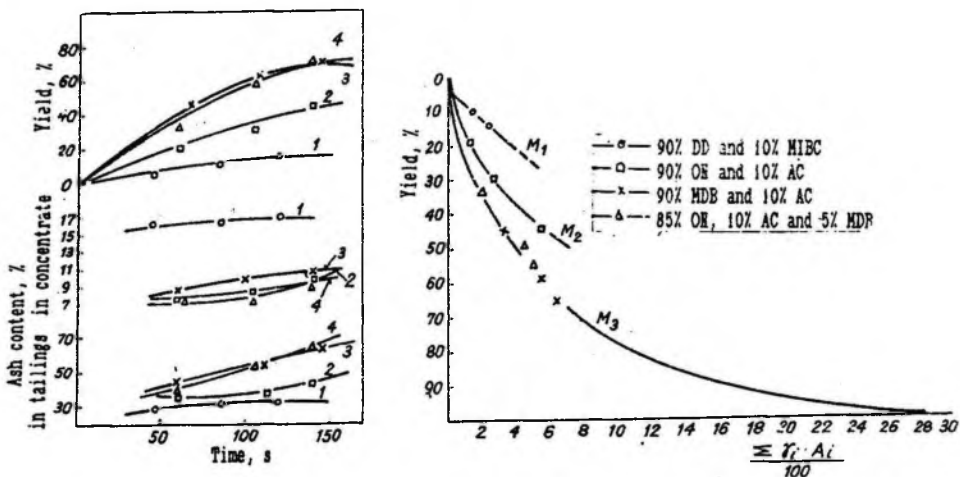


Fig.1. Influence of the MDB reagent on the Moszczenica coal flotation process, (a) kinetic curves, (b) M-curves (Table 3, sample No.1)

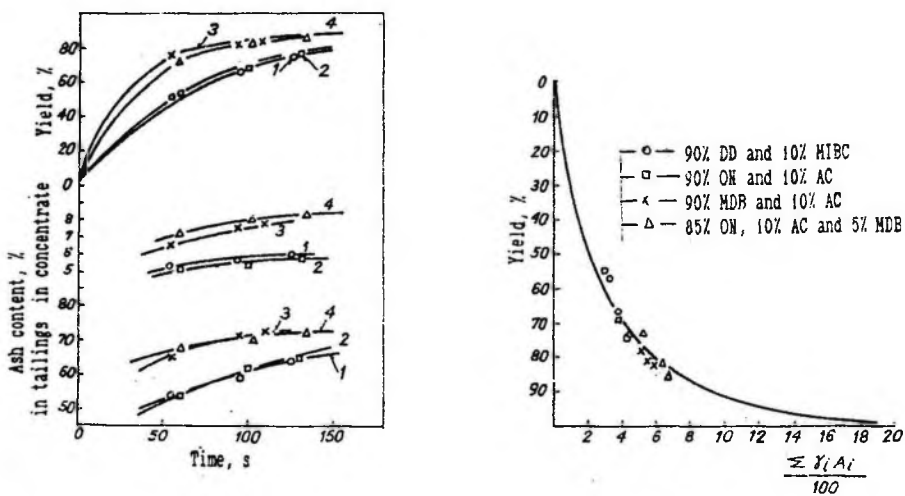


Fig.2. Influence of the MDB reagent on the Morcinek coal flotation process, (a) kinetic curves, (b) M-curve (Table 3, sample No.2)

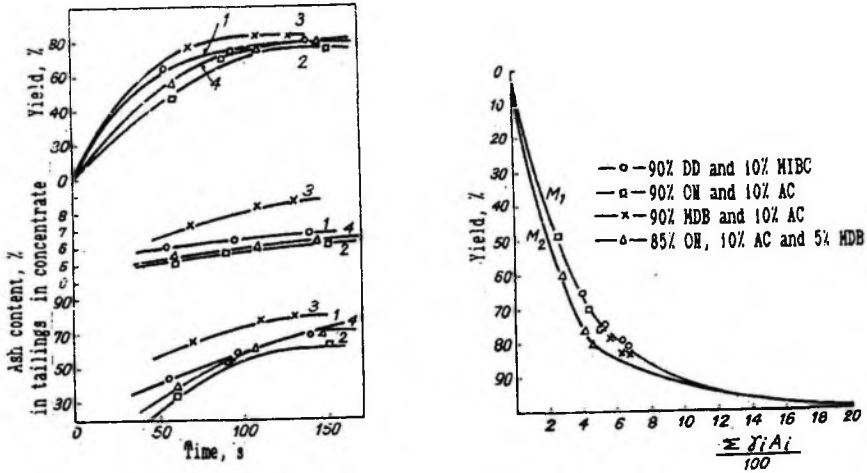


Fig.3. Influence of the MDB reagent on the 1-Maj coal flotation process, (a) kinetic curves, (b) M-curves (Table 3, sample No.4)

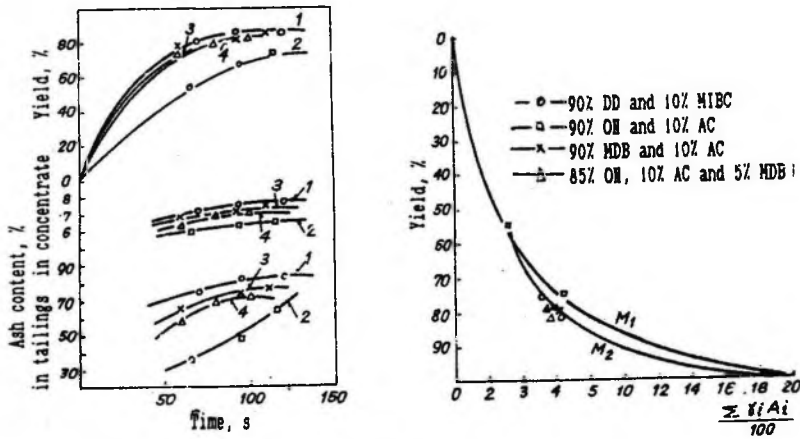


Fig.4. Influence of the MDB reagent on the Borynia coal flotation process, (a) kinetic curves, (b) M-curves (Table 3, sample No.4)

greater than they are. Results found under the influence of a reagent formed of dodecane (90%) and MIBC (10%) are more advantageous than when the reagent is ON and AC, particularly in the case of coal from the Borynia mine. In this case the unit addition to ensure technological significance is only half of the standard addition. Despite such a difference in the quantity of reagent in the flotation process, results obtained when the reagent contained MDB were virtually equivalent to results obtained in standard conditions (Table 3). From the coefficients of the M-curves it is possible to plot the derived curves of M 1 (Fig. 4b) illustrating the poorer concentration effects achieved under the influence of the reagent formed of ON and AC.

The flotation of coal from the 1-Maja mine, where the technological unit addition of flotation reagent is only slightly less than the standard (Table 3), showed that the process takes place most advantageously when MDB is used as promoter (Fig. 3b, curve M 2). This result is supported both by the large yield of concentrate and its relatively good quality.

The experimental results presented indicate that MDB is not only a very good collecting reagent for coking coals, better than diesel oil alone, but also that used as a promoter it causes the highest flotation response. In the cases analyzed, the three-component reagent, including MDB as a promoter, makes it possible not only to obtain a high yield of concentrate but also a high selectivity in the separation of the coal from the waste parts, i.e. high quality of this concentrate. This reagent also causes a substantial improvement of the flotation rate in comparison with the process in which diesel oil is used.

The tests conducted earlier (Sablik and Wierzchowski, 1990) indicated that from among several substances of chemical structure similar to MDB, only MDB itself exhibits properties of a collector substance in the process of flotation of coking coal better than those of diesel oil. A characteristic feature, distinguishing MDB from the aspect of chemical structure, is the presence of a double bond in the acid radical. It may be assumed that this substance having a pair of π electrons in every molecule may undergo specific adsorption at points of higher polarity on the coal surface, due to its hydrocarbon chains increasing the hydrophobicity of the coal surface. Hence the MDB substance may act as a collector or assist the apolar collectors in wetting the surface of the coal grains. In blocking the polar centers on the coal surface this substance can improve the kinetics of the coal surface, wetting with apolar substances, and also increasing the number of active collisions of coal grains with air bubbles in unit time. This

is a possible explanation of the observed increase in coal flotation rate when MDB is used as collector or promoter.

4. CONCLUSIONS

Because of its specific structure, the MDB acts very effectively as a collector (promoter) in the metallurgical coal flotation. This substance improves coal flotation more than Diesel oil which is commonly utilized by industry.

MDB increases concentrate yield and recovery of combustible matter, it also improves flotation rate. When used as a promoter, it improves selectivity at relatively high yield. The consumption of MDB at which good flotation results are obtained is lower than the consumption of Diesel oil (when used without MDB).

It may be postulated that the observed effects result from a double bond in the MDB molecule, and hence, from the role the π electrons play in the process of rendering coal surface hydrophobic.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is very grateful to Prof. J.S. Laskowski of the University of British Columbia (Vancouver, Canada) for his useful advice.

REFERENCES

- Brooks B.F., Bethell J.P., (1979), The development of a flotation-filtration reagent system for coal. *VIII International Coal Preparation Congress, Donieck.*
- Draft International Standard ISO (DIS 8858) Hard Coal Froth Flotation Testing, Part 1, Laboratory Procedure 1987.
- Halvorsen W.I., (1979), New developments in Froth Flotation. *VIII International Coal Preparation Congress, Donieck.*
- Iwanov G.V., Turnikova V.J., Antipenko L.A., (1976), *Obogascenije i ispolzovanije uglja*. Wyp. IX, Moscow (Russian text).
- Keller D.W., (1987), *Colloids, Surfaces*, 22,21.
- Klassen W.I., (1966), *Flotacja wegla*, wyd. Śląsk.
- Laskowski J.S., Miller J.D., (1984), New reagents in coal flotation. Paper presented at the Reagents in the Minerals Industry Conference (IMM), Rome, September.
- Nimerick K.M., (1982), Characterization of coal responding to froth conditioning. Paper presented at SME-AIME Fall Meeting, Honolulu, September, Reprint 82-377.

- Sablik J., Makula K., (1973), *Wzbogacanie i Utylizacja Kopalni*, nr 6 (Polish text).
- Sablik J. et al., (1977), Polish Patent, No 104 569.
- Sablik J., (1982), *International Journal of Mineral Processing*, V 9 p.245.
- Sablik J., (1984), *Archiwum Górnictwa*, Vol.29, 11-23.
- Sablik J., (1985), *Polish J. Chem.*, 59, 433.
- Sablik J. (1986), Własności powierzchniowe węgla kamiennych i stymulatory ich aktywności flotacyjnej. Prace GIG, Katowice.
- Sablik J., (1989), *Polish Techn.*, Rev.1.
- Sablik J. et al, (1989), Polish patent No 152 703.
- Sablik J., Wierzchowski K., (1990), *Przemysł Chemiczny*, 2.
- Sablik J., (1990), Relation between flotation response of coal and presence of double bonding (Π electrons) in the chemical structure of collectors and promoters. Proceedings of the VII International Annual Pittsburgh Coal Conference.
- Sablik J., Brzezina R. (1992), *Przegląd Górniczy*, 48,4 (22-28).
- Stahl H., (1985), *Erzmetall*, 38, nr 11 (German text).
- Schick M.J., Villa J.L., (1983), *JAOCS* Vol. 60, No 7.
- Wierzchowski K., Sablik J., (1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, (173-178).

SABLİK J., (1993), Substancja MDB jako kolektor lub promotor w procesie flotacji węgla koksowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 89-98 (English text)

Przedstawiono wyniki badań flotacji węgla koksowych, jeżeli jako kolektor lub stymulator zastosowany został maleinian dwubutyłu (MDB). Stwierdzono, że substancja ta wzbudza większą aktywność flotacyjną węgla koksowego zarówno z punktu widzenia efektów technologicznych, jak i kinetyki procesu, niż stosowany w przemyśle olej napędowy lub wzorcowy dodekan. Działania takie można tłumaczyć obecnością podwójnego wiązania w rodniku kwasowym cząsteczki MDB, a więc promującym wpływem elektronów Π na adsorpcję substancji hydrofobizujących powierzchnię węgla.

Abdel-hady SALEH*, Jerzy ISKRA**

THE EFFECT OF FEED GRAIN SIZE AND SIZE DISTRIBUTION ON PROMOTING FLOTATION OF LOW RANK COAL

This study investigates the effect of feed grain size and size distribution on the promoting flotation of low rank coal. A natural by-product of oil refinery (pyrolizate) was tested as a promotor. The performance of this natural coal promotor was found to depend on the feed grain size and size distribution. The coal recovery and flotation selectivity were improved as the feed grain size decreased. With a very fine flotation feed material the observed improvement in coal recovery is accompanied by loss in selectivity. Also, within the studied feed size range, it was found that the flotation rate increases as the feed size decreases. The specifications of this natural reagent and its functional groups are still under consideration and will appear later.

1. INTRODUCTION

Recently, interest has aroused in exploiting the large resources of low rank coals. Froth flotation is the well established separation technique. In this respect, it is generally known that the coal floatability varies widely depending on the feed grain size/size distribution, degree of oxidation and the petrographic composition (Sun 1954; Bearse 1961, 1962). Among these factors, the particle size is the most effective and important. This is due to the fact which states that the better understanding of size-recovery performance of the flotation circuit may lead us to selection of an optimum grinding circuit with regard to particle size and/or grinding media (McIvor and Finch 1991; Martin et al. 1991). Also, in modelling the flotation process, it is essential to understand the behaviour of individual size fractions in the feed. It was found that the fineness or the coarseness of the feed affects the performance of flotation process to a large extent (Vanangamudi, Surya and Rad 1989). However, there has been a little agreement between different workers on the form of the relationship between recovery and grain size. It appears, very broadly

* Mining Department, Faculty of Engineering, Alazhar University, Nasr City, Cairo, EGYPT

** Mineral Processing Institute, Faculty of Mining and Geology, Silesian Technical University, Gliwice, POLAND

speaking, that the recovery and/or the rate constant either increases with decreasing size below 500 microns (Banerjee et al. 1962; Pooley 1967; Firth, Swanson and Nicol 1978) or is the greatest in the intermediate range (Sun and Zimmerman 1950; Burdon 1962; Lynch et al. 1981). Trahar (1981) suggested that in mineral flotation there is an interaction between hydrophobicity and grain size whereby larger grains require more hydrophobic surface to be floated to the same degree as smaller grains. The variation of the recovery with size was recently explained in terms of the joint effect of rank and size on the floatability of composite coal grains (Heriberto and Leonard 1984). Consequently, it seems likely that the size distribution of the feed coal influences the strategy to be adopted during the flotation process. Various techniques such as stage-wise addition of reagents (Burdon, Booth and Mishra 1976; Laskowski, Sirois and Moon 1986) and classification of flotation feed prior to flotation (Rajeswara et al. 1985; Pedberge 1987) are commonly suggested.

The promoting effect of a natural refinery by-product (pyrolizat) on low rank coal flotation was observed in previous studies (Sablik 1989; Saleh and Iskra 1992). The present work is an attempt to investigate the relationship between such promoting effect and the feed grain size and size distribution.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The feed used in this study is of the energetic coal type. It has a rank of 31.1 according to the Polish classification standards (Polish Standards, 1950). It was obtained from Komuna Paryska mine, Silesia, Poland. The feed material contains 27% ash and 3.2% sulphur (experimental values). Throughout the study, diesel oil was used as a collector, aliphathal (mixture of aliphatic alcohols) as a frother and pirolizate (a natural refinery by-product) was tested as a collector and promotor. This natural reagent is a mixture of high boiling aliphatic and aromatic hydrocarbons (Sablik 1989).

2.2. Methods

The coarse coal lumps were crushed in a jaw crusher to a size of 1 mm and then dry ground in a ball mill to -0.5 mm. In each run, the fraction -0.5 mm was separated while the fraction +0.5 mm was returned to the mill. Other two flotation feeds -0.2 mm(A) and -0.2 mm(B) were also prepared by following the same technique. In the first, 20% of the

TABLE I. The size distribution of flotation feeds

-0.5mm	size*	+0.3	+0.2	+0.102	+0.075	+0.060	-0.060	Total
	Wt. %	24.24	19.11	16.97	3.98	0.92	34.78	100%
	Ash %	17.63	19.46	21.03	27.13	25.18	48.75	29.60
-0.2mm A	size		+0.15	+0.102	+0.075	+0.060	-0.060	Total
	wt. %		26.99	27.28	16.93	11.28	17.51	100%
	Ash %		23.00	24.53	27.28	30.38	29.26	26.06
-0.2mm B	size		+0.15	+0.102	+0.075	+0.060	-0.060	Total
	wt. %		08.04	20.32	10.69	07.48	53.47	100%
	Ash %		18.86	18.10	17.90	18.61	33.27	26.29

* Size in mm.

feed material is -60 micron, while in the second this fraction represents about 50% of the feed material. The size distribution of these samples is shown in Table 1. Sizing of the ground material was carried out using a set of laboratory sieves and a Ro-Tap shaker. Flotation tests were carried out in a 1-litre subaeration machine. During all tests, the pulp density (10% by wt.), aeration rate, rpm of the impeller and the speed of the paddle were kept constant. The coal sample was agitated for 5 min to ensure the complete wetting of the coal surface. Diesel oil collector and the aliphatic frother were contacted for 5 min and 1 min, respectively. Pyrolizate was mixed for 1 min before adding the diesel oil collector in the promoting tests and contacted for 5 min in the tests designed to check its collecting ability. In the kinetic tests, the concentrate was collected after 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 and 4.00 min. Otherwise, one concentrate was collected after 4.00 min flotation time. The concentrate as well as the flotation tailings were filtered, dried, weighed and analyzed for ash content.

3. RESULTS AND DISCUSSION

It is worth mentioning here that the coal recovery and the concentrate ash always refer to the recovery of organic matter and the concentrate ash content, respectively. A comparative picture of performance of diesel oil, pyrolizate and a combination of both are presented in Fig. 1 and Fig. 2. The mentioned total reagent dosage in these figures does not include frother dosage. Also, 4 min flotation time (F.T.) was considered. Inspection of these figures gives rise to a number of trends that have been found to be true. To begin with, the

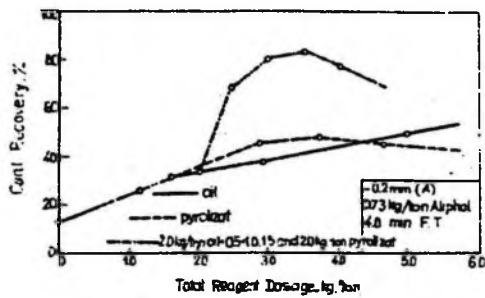


Fig. 1. Comparative picture of performance of diesel oil, pyrolizate and a combination of both - coal recovery

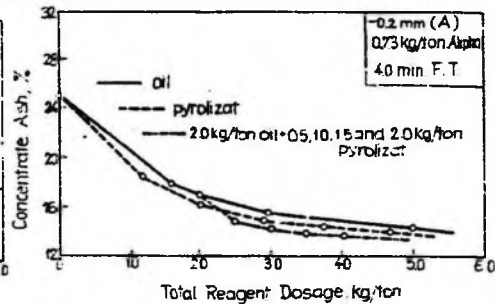


Fig. 2. Comparative picture of performance of diesel oil, pyrolizate and a combination of both - concentrate ash content

coal feed among the coals is characterized by a poor flotation response which may result from the surface oxidation of the coal particles and/or from the disseminated mineral matter in the flotation feed which do not liberate even with high degree of grinding. Second, while pyrolizate and diesel oil have, more or less, the same collecting action, the first is a little bit more selective for coal particles. Third, the promoting effect of pyrolizate is clear, in particular, if we notice that while the coal recovery increases as the pyrolizate dosage increases, the concentrate ash content is still, more or less, constant or sometimes decreases. Fourth, there is an optimum ratio of pyrolizate promotor to diesel oil collector below which the coal recovery begins to decrease. Fifth, the concentrate high ash content in all cases may result from the mechanical carry-over flotation of fine ash particles. Fig. 3 and Fig. 4 illustrate the relation between the promoting effect of pyrolizate and the feed grain size. It is clear that the performance of pyrolizate promotor depends, to a great extent, on the feed grain size and becomes more remarkable with relatively fine flotation feeds.

The order of flotation recovery is $-0.2\text{mm}(B) > -0.2\text{mm}(A) > -0.5\text{mm}$. This consequence may be due to the better degree of liberation as the feed grain size becomes finer. It is obvious that, with a feed material characterized by a very fine size distribution, the improvement in coal recovery is accompanied by loss in selectivity. The effect of pyrolizate on the kinetics of coal flotation is shown in Fig. 5. It is worth mentioning here that, within an acceptable approximation, the two parameter modified first order model of the form,

$$r = R \{1 - (1 / (kt)) (1 - \exp(-kt))\}, \quad (1)$$

was chosen to estimate the flotation rate constants. In Eq. (1), r is the cumulative recovery, t is the flotation time, R is the equilibrium

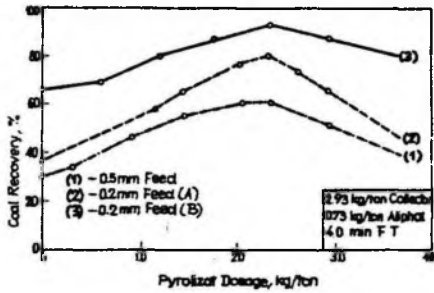


Fig. 3. The promoting effect of pyrolizate as a function of feed grain size - coal recovery

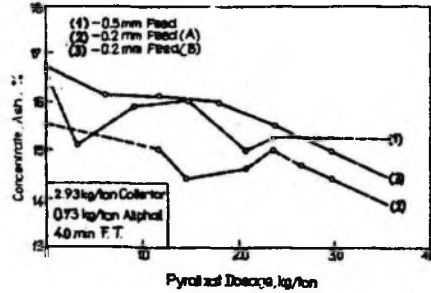


Fig. 4. The promoting effect of pyrolizate as a function of feed grain size - concentrate ash content.

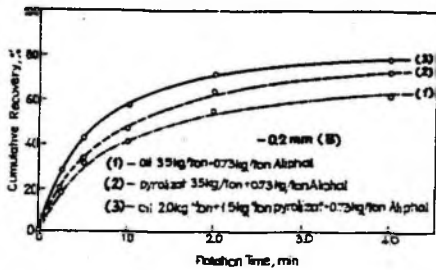


Fig. 5. Recovery-time profile of diesel oil, pyrolizate and a combination of both

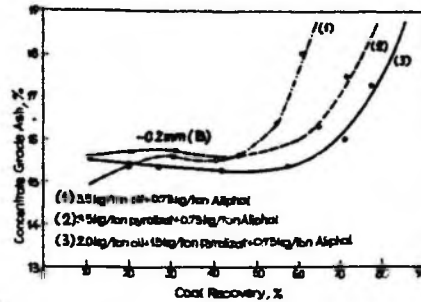


Fig. 6. Grade-recovery profile of diesel oil, pyrolizate and a combination of both

recovery at long flotation times and k is the flotation rate constant min^{-1} . This particular model has been shown to have more flexibility to describe the experimental flotation data than the simple classical first order model (Dowling, Klimpel and Aplan 1985). Table 2 summarizes the results obtained. It is clear that while pyrolizate and diesel oil show, more or less, equal flotation rates, higher ultimate recovery was obtained with pyrolizate. The highest ultimate recovery and flotation rate were obtained in the promoting flotation (a combination of pyrolizate promotor and diesel oil collector). Also, the promoting flotation showed a little bit higher selectivity than that of pyrolizate or diesel oil flotation. This fact is clearly observed from Fig. 6 which represents concentrate ash content (concentrate grade) versus organic matter recovery. Fig. 7 along with Table 2 show the effect of feed grain size on the promoting flotation kinetics. It is clear that the flotation rate as well as the ultimate recovery follow the order $-0.2\text{mm}(B) > -0.2\text{mm}(A) > -0.5\text{mm}$. The best flotation selectivity was obtained with $-0.2\text{mm}(A)$ flotation feed as indicated in Fig. 8. The above

TABLE 2 The influence of reagent type and feed size on flotation kinetics of coal

Reagent	Rc	kc	Ra	Rc/Ra	Remarks
Diesel oil	0.58	5.60	0.32	1.81	-0.2mm (B) *
Pyrolizate	0.67	5.70	0.37	1.81	
Diesel oil + Pyrolizate	0.75	6.34	0.40	1.87	
feed size	Rc	kc	Ra	Rc/Ra	Remarks
-0.5mm F.F	0.62	3.68	0.30	2.06	2.9kg/tOil
-0.2mm (A)	0.83	4.07	0.38	2.18	2.3kg/tPyr
-0.2mm (B)	0.92	6.12	0.45	2.04	0.7kg/tAlf **

* 3.5 kg/t Total reagent dosage excluding frother.

** 5.2 kg/t Total reagent dosage excluding frother.

Rc and Ra Ultimate recoveries of coal and ash.

kc and ka Flotation rate constants of coal and ash.

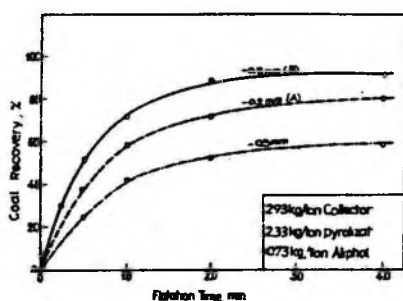


Fig. 7 Recovery-time profile of various flotation feeds in the presence of pyrolizate

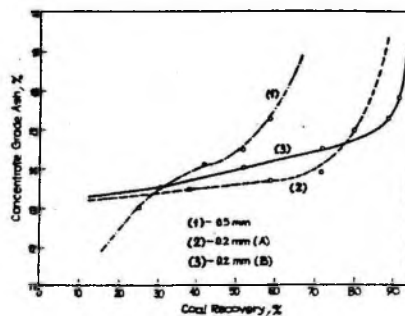


Fig. 8. Grade-recovery profile of various flotation feeds in the presence of pyrolizate

experimental findings illustrate the great effect of pyrolizate promoter in coal flotation. It combines the properties of collector and promoter. Its performance depends, to a large extent, on the feed grain size and size distribution. The specifications of this natural reagent and its effective functional groups are still under consideration and will appear later.

4. CONCLUSION

In this work, the influence of feed grain size and size distribution on the promoting flotation of low rank coal was investigated. Pyrolizate, a natural refinery by-product was tested as a promoter. The experimental results showed that pyrolizate has a remarkable effect whether used as a

collector or promoter. Its promoting effect was observed from increasing ultimate coal recovery, flotation rate and flotation selectivity. It was found that the performance of pyrolizate depends on the feed grain size and feed size distribution. There is a trend towards improving the coal recovery as the feed particle size decreases but, with overground feed such improvement is accompanied by loss in selectivity. Further studies are needed to specify the effective functional groups of this natural product.

REFERENCES

- Banerjee, A., et al., (1962), Kinetics of coal flotation, J. Inst. Fuel, Vol. 35, pp. 298-302.
- Bearse, W.A., (1961), Mechanics and control in coal flotation, Colorado School of Mines Quarterly, Vol. 56, pp. 371.
- Brown, D.J., (1962), Coal flotation [in:] Froth Flotation-50th Ann. Vol., D.W. Fuerstenau (ed.), AIME, New York, pp. 518-538.
- Burdon, R.G., (1962), Some factors influencing the rate of flotation of coal, Fourth Inter. Coal Prep. Cong., Harrogate-U K, pp. 273-285.
- Burdon, R.G., Booth, R.W. and Mishra, S.K., (1976), Factors influencing the selective processes for the beneficiation of fine coal, Proceed. 7th Int. Coal Prep. Congr., A.C. Partridge (ed.), Sydney-Australia, pp. 25.
- Dowling, E.C., Klimpel, R.R. and Aplan, F.F., (1985), Model discrimination in the flotation of coal, AIME Annual Meeting, New York.
- Firth, B.A., Swanson, A.R. and Nicol, S.K., (1978), The influence of feed size distribution on the staged flotation of poorly floating coals, Trans. Austral. Inst. Min. Metall., Vol. 267, pp. 49-61.
- Heriberto, B. and Leonard, J., (1984), The joint effect of rank and grain size on the flotation of Australian bituminous coals, Inter. J. Min. Process., Vol. 13, pp. 13-28.
- Laskowski, J.S., Sirois, L.L. and Moon, K.S., (1986), Effect of humic acids on coal flotation. I. Coal flotation selectivity in the presence of humic acids, Coal Prep., Vol. 3, pp. 133-154.
- Lynch, A.J., Johnson, N.W., Manlapig, E.V. and Thorne, C.G., (1981), Mineral and coal flotation circuits - their simulation and control, Elsevier, Amsterdam, pp. 46-48.
- Martin, C.J., McIvor, R.E., Finch, J.A. and Rao, S.R., (1991), Review of the effect of grinding media on flotation of sulphide minerals, Minerals Eng., Vol. 4, No 2, pp. 121-132.

- McIvor, R.E. and Finch, J.A (1991), A guide to interfacing of plant grinding and flotation operation Minerals Eng., Vol. 4, No 1, pp. 9-23.
- Pedberge, W., (1987), Fractional flotation of coal, Aufbere. Tech., March, No. 3, pp. 136-142.
- POLISH STANDARDS, Fn/G 97002, (1950), Classification of coals - Coal ranks, 1950.
- Pooley, F.D., (1967), Some aspects of the flotation behaviour of coals with an insoluble collector, Trans. IMM, Vol. 67(1967), pp. C282-C284.
- Rajeswara, M.R., Konar, M.M., Vanangamudi, M. and Rao, T.C., (1985), J. Mines, Metals and Fuels, Vol. 23, pp. 247.
- Sablik, J., (1989), Physicochemical Problems of Mineral Processing, Wroclaw Technical University - Poland, Vol. 21, pp. 171.
- Saleh, A.M. and Iskra, J., (1992), The promoting effect in the flotation of low rank coal, Proceed. conference on functioning of polish coals - mining under conditions of market economy and ecological restrictions. Faculty of Mining and Geology, Silesian Tech. Univ., Gliwice, 26-27 Nov., pp. 231-237.
- Sun, S. C. and Zimmerman, R.E., (1950), The mechanism of coarse coal and mineral froth flotation, Min. Eng., Vol. 2, pp. 616-622.
- Sun, S.C., (1954), Effects of oxidation of coals on their flotation properties, Trans. AIME, Vol. 199, pp. 395-401.
- Trahar, W.J., (1981), A rational interaction of the role of particle size in flotation, Inter. J. Min. Process., Vol. 8, pp. 289-327.
- Vanangamudi, M., Surya, K. and Rad, T.C., (1989), Effect of fines content on the froth flotation of coal, Powder Tech., Vol. 58, pp. 99-105.
- Saleh A., Iskra J., (1993), Wpływ składu ziarnowego nadawy na flotację węgla niskowęglonego, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 99-106 (English text)

Badano wpływ wielkości górnej granicy ziarn oraz składu ziarnowego nadawy na wyniki flotacji węgla niskowęglonego. W badaniach tych jako promotor flotacji zastosowano pirolizat, który jest frakcją destylacyjną ropy naftowej. Zaobserwowano, że działanie aktywujące pirolizatu zależy od wielkości górnej granicy ziarn nadawy i jej składu ziarnowego. Uzysk koncentratu oraz jego jakość poprawiły się z obniżeniem wielkości górnej granicy ziarn. Dla nadawy z dużą ilością drobnych ziarn nastąpił wzrost uzysku koncentratu, jednak przy obniżeniu jego jakości. Zauważono również wzrost kinetyki flotacji z obniżeniem górnej granicy ziarn nadawy.

Abdel-hady SALEH*, Jerzy ISKRA**

THE INFLUENCE OF FROTHER TYPE ON THE FLOTATION KINETICS OF LOW RANK COAL

A kinetic study has been conducted to determine the influence of four recently introduced frothers on the flotation rate of coal particles. These frothers fall into two groups, namely, glycidyl ethers and polyethylene glycols. The frothers are compared in terms of their recovery-time profiles and grade-recovery profiles. The polyethylene glycols showed higher ultimate recovery and higher flotation rate. It was observed that the performance of tested frothers is rate controlled. It was found that the slow frother improves the concentrate grade. With respect to frother/particle size interaction, the tested frothers showed an obvious difference. The most effective frother for recovering relatively coarse particles is 2 ethyl-hexyl glycidyl ether. For recovering relatively fine particles, polyethylene glycol (mol. wt. 600) showed the best performance. The better performance of a frother was found to result from the stable froth formed as a consequence of its surface activity and also from the effect of molecular weight.

1. INTRODUCTION

Numerous beneficiation processes have been applied to the removal of mineral matter and pyrite from coal. Such processes include high-gradient magnetic separators (Mathieu, 1982), oil agglomeration (Theodore, 1985), selective flocculation (Attia, 1985), and froth flotation (Miller, 1983). Flotation has been accepted as a proven method for recovering coal particles below 0.5 mm. Recently, this process has been regarded as an interactive engineering system consisting of three major components: chemistry, equipment and operating conditions (Klimpel, 1984). Collectors and frothers are the major variables in the chemical component. Frothers play an important role in the elementary processes of flotation and can affect both recovery and concentrate grade. It has been established that the type and concentration of a frother affect the water recovery which, in turn, influences the amount of fines entrained in the froth phase,

*Mining Department, Faculty of Engineering, Alazhar University, Nasr City, Cairo, EGYPT

**Mineral Processing Institute, Faculty of Mining and Geology, Silesian Technical University, Gliwice, POLAND

(Subrahmanyam and Forsberg, 1988,; Warren, 1985). Yet, there is a significant problem in floating the fine/ultrafine particles due to the decreased rate of flotation. As the major role of frother is to significantly increase the flotation rate, a study that aims to quantify frother performance is of great interest. So far, not much scientific work has been done in this respect. A short review of the available literature illustrates that the performance of a frother is greatly affected by the nature of the associated collector, the structure and collecting properties of frother and the particle size range involved (Klimpel and Hansen 1988; Hansen and Klimpel, (1986); Malysa and Pomianowski, (1976). Several approaches were suggested to improve the flotation response of coal, in particular, the frother performance. To begin with, Kumar et al. (1986) have indicated that a combination of frothers may be more advantageous compared to the use of any one of them. Second, increasing the rate of flotation of fine and ultrafine sizes with the use of microbubbles (Yoon, 1984) and surfactant/alcohol mixtures (Read et al., 1989) has been reported. Third, the development of new cells which rely upon hydrodynamic factors has also been observed (Yang, 1986). Fourth, studies that concentrate on improving the froth characteristics resulting from a frother have been reported (Sablik and Pawlik, 1986, Handumant and Williams, 1990). Finally, research work has been directed towards quantification of flotation chemistry/particle size dependence.

This recent work has led to completely new frother chemistry that removes many of the limitations that exist with conventional frothers, (Klimpel and Hansen, 1988; Hansen et al., 1986):

From the above brief review, it is clear that the proper use of frother (type, dosage) will significantly improve performance of the whole flotation process. This investigation illustrates the effect of some recently introduced frothing agents on the flotation kinetics of low rank coal.

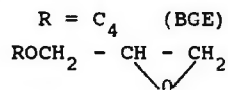
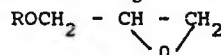
2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The feed used in this study is of the energetic type coal. It has a rank of 31.1 according to the Polish classification standards (Polish standards, 1950). It was obtained from Komuna Paryska mine, Silesia, Poland. It contains 27% ash and 3.2% sulphur (experimental values). The feed size distribution is shown in Table 1. Diesel oil was used as a collector. The frothers tested fall into two groups:

1. Glycidyl ethers

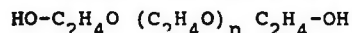
a) butyl glycidyl ether

b) 2-ethyl-hexyl glycidyl ether, R = C₈ (EHGE)

2. Polyethylene glycols

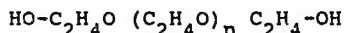
a) Polyethylene glycol

mol.wt. 400 (PG 400)



b) polyethylene glycol

mol. wt. 600 (PG600)



They were all supplied by the Institute of Organic Chemistry, Silesian Technical University, Gliwice, Poland.

TABLE 1. Feed size distribution

Size mm	+0.15	+0.102	+0.075	+0.060	-0.060	Total
Retained wt. %	8.04	20.32	10.69	7.48	53.47	100%
Ash%	18.86	18.10	17.90	25.29	33.37	26.29

2.2. Methods

The coarse coal lumps were crushed in a jaw crusher and then ground in a ball mill to a size of -0.2 mm. In each run, the -0.2 mm fraction was separated, while the +0.2 fraction mm was returned to the mill. Sizing of the produced material was carried out by using a set of laboratory sieves on a Ro-Tap shaker. Flotation tests were carried out in a 1-litre mechanical subaeration machine. During all tests, the pulp density (10% by wt.), aeration rate, rpm of the impeller and paddle speed were kept constant. The coal sample was agitated for 5 min to ensure complete wetting of the coal surface, then the pulp was conditioned for 5 min with the diesel oil collector and for 1 min with the chosen frother. The froth product or concentrate was collected into collection receivers, in timed increments, for a total of 4 min. In all cases the concentrate as well as the tailing were filtered, dried, weighed and analyzed for ash content.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

It is worth mentioning here that the coal recovery and ash recovery mentioned along with some figures refer to the recovery of organic matter and mineral matter, respectively. The effect of frother type as a function of collector dosage on coal recovery is shown in Fig. 1. The

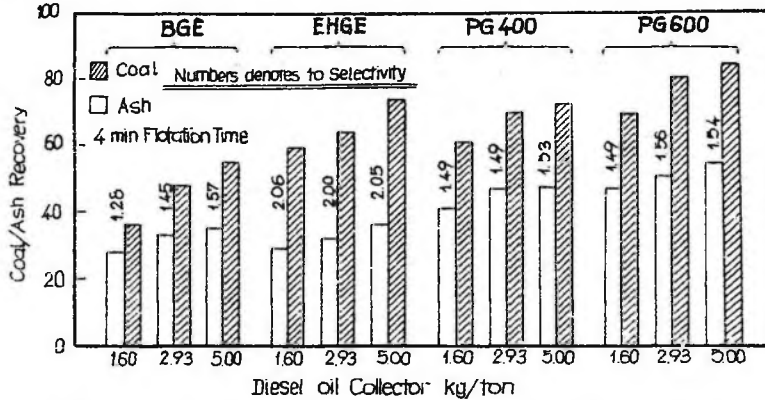


Fig. 1. The effect of various frothers on coal recovery as a function of collector dosage (150mg/dm³ frother and 4 min flotation time)

reported data in this figure corresponds to an equal weight dosage of various frothers. Also, the numbers shown in this figure indicate the selectivity coefficient (coal recovery/ash recovery). For all tested frothers, there is a trend of increasing coal recovery as the collector dosage increases. At a given collector dosage, the order of flotation recovery follows the order PG600 > PG400 > EHGE > BGE. It is clear also that for a given frother the collector dosage has, more or less, a little effect on flotation selectivity. This result reflects, to some extent, the frother/collector dosage independence for all tested frothers. To analyze the performance of tested frothers with regard to flotation kinetics, the standardized batch flotation technique was applied. This technique includes collecting accurate and reproducible time-recovery data and fitting these data to an appropriate mathematical model. The modified two parameter first order model which has been developed in the form:

$$r = R [1 - (1 / (kt)) (1 - \exp (-kt))] \quad (1)$$

was selected. In this model, r is the cumulative recovery, t is the flotation time, R is the equilibrium recovery at long flotation times and k is the flotation rate constant min⁻¹. Unlike the simple classical

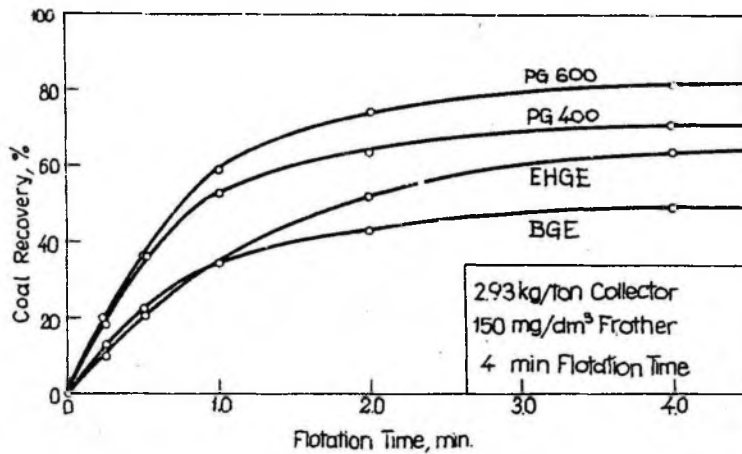


Fig. 2. Recovery-time profile of various frothers. 4 min total flotation time

TABLE 2. Predicted values of ultimate recovery and flotation rate constant

FROTHER	R_c	k_c	R_a	k_a	R_c / R_a	k_c / k_a
BGE	0.46	5.40	0.30	5.02	1.53	1.07
EHGE	0.58	4.20	0.28	4.03	2.07	1.04
PG 400	0.69	5.64	0.44	5.05	1.57	1.12
PG 600	0.80	5.50	0.48	4.55	1.66	1.20

R_c Coal recovery

k_c Coal flotation rate constant

R_a Ash recovery

k_a Ash flotation rate constant

first order model, this particular model has been shown to have, in a way, flexibility to describe experimental flotation data (Dowling, Klimpel and Aplan, 1985). The obtained experimental results are shown in Figs. 2, 3, 4 and 5 while the predicted values of R and k are tabulated in Table 2. Inspection of these figures leads to a number of facts that start to exhibit themselves. To begin with, the different behaviour of tested frothers is common, in particular, with regard to ultimate recovery. Second, within the same frother group, it is generally observed that when a frother gives a high R , the same frother will give a low k and vice versa. Third, there is a remarkable influence of frother chemical structure on both R and k . This fact is quite clear,

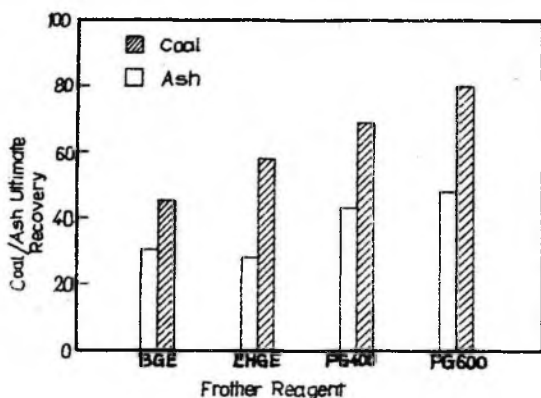


Fig.3. Recovery of coal and ash(Rc and Ra)as a function of frother type. 150mg/dm³ frother, 2.93 kg/ton collector and 4 min total flotation time

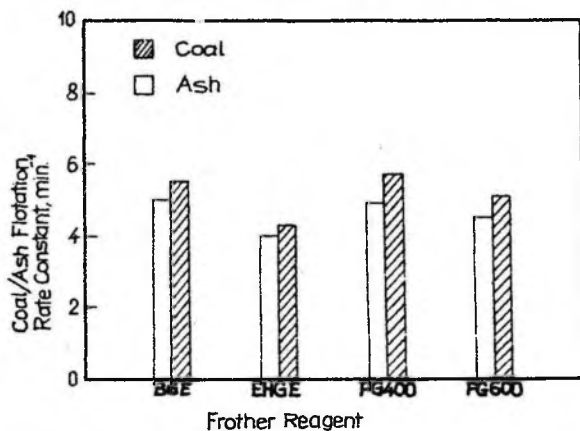


Fig. 4. Flotation rate constants of coal and ash(Kc and Ka)as a function of frother type. 150mg/dm³ frother, 2.93 kg/ton collector and 4 min total flotation time

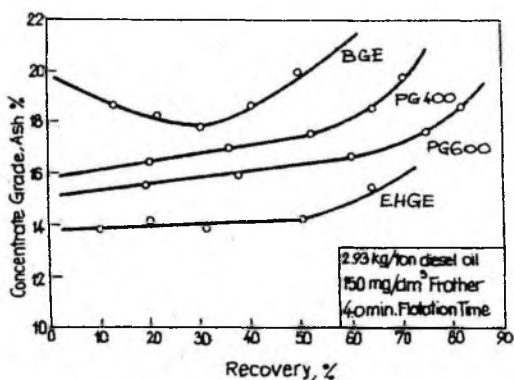


Fig. 5. Recovery-grade profile of various frothers. 4 min total flotation time

in particular, with polyglycol frothers. In these frothers, while the general chemistry is similar with the major difference in the molecular weight, there is a trend of decreasing flotation rate and increasing ultimate recovery as the molecular weight of frother increases. Fourth, the ability of frother to give faster rate of recovery comes at some sacrifice of the flotation selectivity and vice versa. Fifth, the highest ultimate recovery and flotation rate were obtained with PG 600, PG 400, respectively.

Sixth, while EHGE shows the slowest flotation rate, it is the most selective. Seventh, there is an indication that polyglycol frothers are, to some extent, more effective with respect to separating coal from ash (k_c/k_a) and comparatively with ethers, they are faster and produce higher ultimate recoveries. Figure 6 shows the interaction between

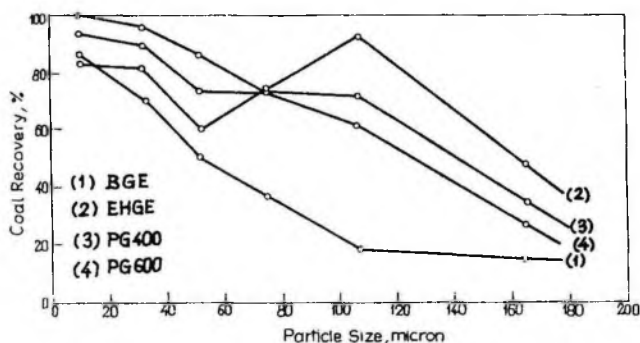


Fig. 6. The influence of frother type as a function of particle size on the flotation of low rank coal. 150mg/dm³ frother, 2.93 kg/ton collector and 4 min total flotation time

frother performance and particle size. A very strong frother structure/particle size dependence has been identified. This result is of a great importance as it extends research towards new chemical frother structure developments. It is apparent from Fig. 6 that PG 600 increases the small particle flotation capability and EHGE significantly enhances the selective flotation of relatively coarse particles. Polyglycol frothers are more active in enhancing the smaller sizes flotation than ether frothers. The ability of frothers in floating coarser sizes follows the order, EHGE > PG400 > PG600 > BGE. This result reflects the importance of increasing the backbone branching of the alcohol component in ether frothers. The direct comparative picture of frother performance with respect to particle size is also shown in Fig. 7. In this figure, the optimum recovery is that above 70% and the

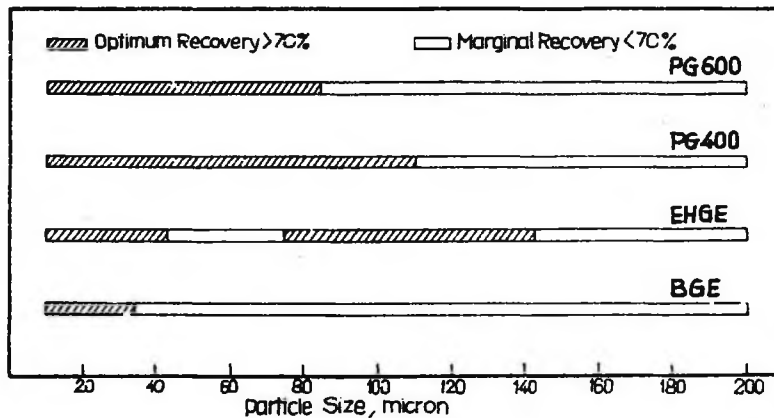


Fig. 7. Optimum and marginal recovery of various particle sizes as a function of frother type. $150\text{mg}/\text{dm}^3$ frother, $2.93\text{ kg}/\text{ton}$ collector and 4 min total flotation time

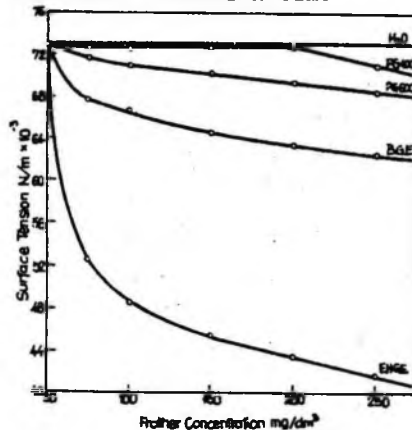


Fig. 8. Effect of frother concentration on surface tension

marginal recovery is less than 70%. The enhanced coarse particle recovery behaviour with EHGE and fine particle recovery with PG600 are quite clear.

It is well known that the flotation is greatly influenced by the stability of froth which is governed by the surface tension relations. In this regard, Fig. 8 shows the relationship between surface tension and frother concentration in water. It is clear from this figure that the better selectivity of EHGE is due to the better froth stability resulting from its higher ability to lower the surface tension. On the other hand, it is also observed that surface tension is not the only phenomenon behind frother performance but also frother chemical structure should be taken into account. The observed high concentrate

ash content in all cases is related to the nature of flotation feed which contains high disseminated mineral matter. Further investigations are needed to illustrate the effect of blending such frothers in an attempt to enhance the slower frothers and improve the flotation selectivity.

4. CONCLUSION

A kinetic study has been demonstrated for comparison of the performance of four recently introduced frothing agents. These reagents fall into two groups, namely, polyglycols and ether type frothers. The polyglycol frothers showed a higher ultimate recovery and a higher flotation rate. With regard to flotation selectivity, EHJE showed the best performance. It was found that the improvement in concentrate grade comes at some sacrifice of flotation rate. The frother/particle size interaction was also investigated. Various frothers showed an obvious difference. PG 600 was found to be the most effective in floating smaller sizes and EHGE, on the other hand, is the most effective in floating coarser sizes. Although it was found that the ability of frother to lower surface tension behind its better performance, it may be concluded that surface tension is not the only phenomenon involved.

REFERENCES

- Attia Y.A., (1985), "Cleaning and desulphurization of coal suspensions by selective flocculation", [in:] *Processing and Utilization of High Sulphur Coals*, Attia, Y.A. (ed.), Elsevier, New York, pp. 267.
- Dowling E.C., Klimpel R.R. and Aplan F.F., (1985), "Model discrimination in the flotation of coal", *AIIME Annual Meeting*, New York.
- Handumanth G.S. and Williams D.J., (1990), "An experimental study of the effects of froth height on flotation of china clay", *Powder Tech.*, Vol. 60, pp. 131 - 144.
- Hansen R.D. and Klimpel R.R., (1986), "The influence of frothers on particle size and selectivity in coal and sulphide mineral flotation", *Trans. AIIME*, Vol. 280, pp. 1804-1811.
- Hansen R.D., Bergman R.L. and Klimpel R.R., (1986), "Improved coarse particle frother chemistry", US Patent 4, 582, 596 and Associated Foreign Patents.
- Klimpel R.R., (1984), "Use of chemical reagents in flotation", *Chem. Eng.*, Vol. 91 (1984), No 18, pp. 75 - 79.
- Klimpel R.R. and Hansen R.D., (1988), "Interaction of flotation chemistry and size reduction", *Int. J. Min. Process.*, Vol. 22, pp. 169-181.
- Klimpel R.R. and Hansen R.D., (1988), "Improved fine particle frother chemistry" U S Patent and Associated Foreign Patents Pending 1988.
- Kumar S.G., Bhattacharyya K.K., Reddy P.S.R., Sastri S.R.S. and Narasimhan K.S., (1986), "Synergistic effect of frother on coal flotation", *Coal Prep.*, Vol. 2 (1986), pp. 201 - 206.

- Malysa K. and Pomianowski A. (1976), "Characteristics of co-operation between flotation frother and collector", *Physicochemical problems of mineral processing*, Technical University Wroclaw-Poland, Vol.10, pp. 119-131.
- Mathieu G.I., (1982), "Wet and dry high gradient magnetic cleaning of eastern coals", *Proceedings 64th CIC Coal Symposium on Coal phoenix of the 80's*, Altaweel A.M.(ed.), Ottawa.
- Miller K.J., (1983), "Flotation of pyrite from coal", USBM Report 17822 (1983).
- Polish Standards Pn/G 97002 - Classification of Coals - Coal Ranks 1950.
- Read R.B., Camp L.R., Summers, M.S. and Rapp, D.M., (1989), "The influence of reagent type on the kinetics of ultrafine coal flotation", *Powder Tech*, Vol. 59, pp. 153-162.
- Read R.B., Meyers C.Y., Camp L.R. and Chan-yu-king R., (1989), "Improving floatability and cleanability of ultrafine coal by the use of anionic surfactants, 1. Correlation of surfactant structure with efficiency", *Coal Prep.*, Vol. 7, pp 85 - 99.
- Sablik J. and Pawlik J., (1986), "Certain properties of three phase flotation froths formed during the coal flotation process", *Powder Tech.*, Vol. 45, pp. 105 - 111.
- Subrahmanyam T.V. and Forsberg E., (1988), "Froth characteristics and grade-recovery relationship in the flotation of lead-zinc and copper ores", *Minerals Eng.*, Vol. 1(1988), pp. 41 - 52.
- Theodore F.W., (1985), "Oil agglomeration for fine coal recovery as commercialized at Conoco-Consol", *Proceed. of Fourth Int. Symposium on oil agglomeration*, Toronto, June 2-5.
- Warren L.J., (1995), "Determination of the contribution of true flotation and entrainment in batch flotation tests", *Int. J. Min. Process.*, Vol. 14(1985), pp. 33 - 44.
- Yang D.C., U S Patent 4592834 (1986), June 3.
- Yoon R.H., (1984), "Microbubble flotation of fine coal", DOE Grant Report DE-FG22-80PC30234, Mining & Miner. Dept., Virginia Polytech. Inst., Blacksburg, Va 24061.

Saleh Abdel-hady, Iskra J., (1993), Wpływ rodzaju odczynników pianotwórczych na kinetykę flotacji węgla niskouwęglonego, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 107-116 (English text)

Określono wpływ czterech różnych odczynników pianotwórczych na flotację węgla. Odczynniki te należą do dwóch grup związków eterów glicydylowych i glikoli polietylenowych. Działanie odczynników pianotwórczych porównywano w układach uzysk - czas i uzysk - jakość koncentratu. Glikole polietylenowe dają większe uzyski węgla i lepszą kinetykę flotacji. Zaobserwowano, że wpływ odczynników pianotwórczych na wyniki flotacji jest związany z kinetyką. Na przykład "wolne spieniacze" (poprawiające nieznacznie kinetykę flotacji) poprawiają jakość koncentratu. Biorąc pod uwagę wpływ odczynników pianotwórczych na flotację ziarn o różnej wielkości stwierdzono, że badane odczynniki wykazują różne własności. Najbardziej efektywnym spieniaczem do flotacji grubych ziarn okazał się 2 etyl-heksyl eter glicydylowy. Zaś dla ziarn drobnych najlepszy okazał się glikol polietylenowy (ciężar molekularny 600).

Barbara KACZMAREK*, Viatcheslav N. SOKOLOV**

ILÓŚCIOWA ANALIZA MORFOMETRYCZNYCH I GEOMETRYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI MIKROSTRUKTURY CIAŁ STAŁYCH PRZY POMOCY ELEKTRONOWEJ MIKROSKOPII SKANINGOWEJ

W artykule przedstawiono teoretyczne i praktyczne aspekty analizy mikrostruktury różnych próbek przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM i obróbki komputerowej uzyskanych obrazów przy pomocy specjalnego programu STIMAN, dla komputera IBM PC. Program ten został opracowany przez naukowców z Uniwersytetu Moskiewskiego. Opisano sposób przygotowania różnych typów próbek do otrzymania zdjęć SEM. Najlepsze rezultaty otrzymano po analizie zdjęć szlifów próbek nasyconych polimerem luminescencyjnym (tworzywo ceramiczne i piaskowiec roponośny). Cenna zaletą opisywanej metody jest również możliwość analizy niewielkich próbek (poniżej $0,5 \text{ cm}^3$). Komputerowa obróbka obrazów SEM dostarcza szeregu informacji o morfometrycznych i geometrycznych cechach badanych struktur.

1. WPROWADZENIE

Szybki rozwój współczesnej techniki, we wszystkich jej dziedzinach, wymaga stosowania materiałów o ściśle określonych parametrach. O właściwościach fizykochemicznych i technologicznych surowców, i uzyskanych z nich w procesach przetwórczych produktów i tworzyw, decyduje nie tylko ich skład chemiczny i mineralny, ale również ich budowa przestrzenna określona mianem struktury.

Strukturę ciała stałego określa wielkość i kształt poszczególnych elementów, takich jak ziarna czy pory, sposób ich ułożenia przestrzennego i orientacja, oraz rodzaj kontaktów między nimi. Jeżeli wielkość elementów strukturalnych nie przekracza $0,1 \text{ mm}$, mówimy o mikrostrukturze.

Wśród wielu metod, stosowanych w badaniach mikrostruktur ciał stałych, szczególne znaczenie mają metody oceny za pomocą mikroskopu elektronowego [SEM], pozwalające otrzymać charakterystyki w szerokim zakresie powiększeń, od dziesiątek do setek tysięcy razy.

Analizy ilościowe mikrostruktur z obrazów SEM prowadzi się za pomocą zestawu badawczego STIMAN, złożonego z SEM Hitachi S-800 wyższej generacji, sprzężonego z automatycznym analizatorem obrazu, wyposażonego w mikrokomputer IBM PC AT.

*Przedsiębiorstwo Badawczo-Wdrożeniowe "MINERAŁ", Warszawa

**Department of Engineering Geology and Environmental Protection,
Faculty of Geology Moscow State University

Analiza prowadzona jest za pomocą pakietu programów STIMAN, opracowanych przez uczonych z Uniwersytetu Moskiewskiego (Osipow, 1989; Sokolov, 1990, 1991). Obrazy SEM mogą być wprowadzane do komputera bezpośrednio podczas pracy systemem on-line, jak również z innych urządzeń: telekamery, skanera lub z pliku obrazów uprzednio zapisanych na dyskach magnetycznych.

Przedstawiona metoda zasadniczo różni się od istniejących metod tym, że pozwala badać próbki, w których rozmiary elementów strukturalnych zmieniają się w szerokich granicach. Jest ona z powodzeniem stosowana do badań mikrostrukturalnych skał (Komm, 1989; Osipov, 1989), ceramiki, materiałów budowlanych, metali, papierów (Kaczmarek, 1993), mas plastycznych i tworzyw sztucznych, farb, materiałów kompozytowych itp.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Wybór właściwej metody przygotowania próbek do ilościowej analizy morfometrycznych i geometrycznych cech ich struktury decyduje o jej efektywności. Ponieważ komora próbek SEM znajduje się w głębokiej próżni, próbki przed badaniem muszą być wysuszone. Szczególną uwagę należy zwrócić na wybór sposobu suszenia, od niego bowiem głównie zależy otrzymanie preparatu o nienaruszonej strukturze. Dla układów charakteryzujących się bardzo wysoką wilgotnością, jak gliny, koloidy, gleby, żele i inne, sprawdzoną się metoda próżniowego zamrażania (Osipov, 1989). Dla substancji biologicznych najbardziej efektywne jest suszenie w punkcie krytycznym. Probki metali, ceramiki i skał mogą być suszone dowolną metodą. W praktyce najczęściej stosowana jest metoda suszenia za pomocą zamrażania próżniowego.

Z wysuszonych próbek przygotowuje się szlify nasycone luminescencyjnym polimerem. Jeżeli struktura jest jednorodna i izotropowa, to można badać dowolny przypadkowy przekrój, jeśli natomiast wykazuje orientację elementów, to należy badać w przekroju prostopadłym do uwarstwienia. Gdy niemożliwe jest przygotowanie szlifowanej powierzchni, należy stosować metodę połączonych powierzchni, która polega na tym, że próbkę dzieli się na pół i w SEM bada się identyczne części na obydwóch połączonych powierzchniach, następnie składa się obraz z SEM obydwóch powierzchni. W rezultacie na końcowym obrazie następuje wzajemne nałożenie się konturów i ich odbić, a rzeczywiste elementy pozostają nie zmienione.

Niemniej ważny podczas analizy ilościowej obrazów SEM jest wybór systemu pracy. Wiadomo, że najlepszą jakością obrazu SEM otrzymuje się w reżimie wtórnej emisji elektronowej. Jest to półtonowy obraz, który

wywołuje wrażenie trójwymiarowości. Z punktu widzenia analizy komputerowej mikrostruktury płaskich obrazów SEM praca z półtonowymi obrazami niekiedy komplikuje się w następstwie złożonego wyboru stopnia dyskryminacji, tj. takiego stopnia szarego tonu na obrazie, który odpowiada granicy między porom a cząstką. Dlatego najbardziej odpowiednie wydaje się wykorzystanie sposobu katodoluminescencji (CL) podczas badania szlifów nasyconych luminescencyjnym polimerem. Zdjęcia takich próbek (na SEM) stanowią binarne obrazy, na których jasne miejsca odpowiadają porom, wypełnionym luminescencyjnym polimerem, a ciemne miejsca odpowiadają cząstkom.

Do badania nienasyconych szlifów i oczyszczonych powierzchni, na których wyraźnie są widoczne granice między cząstkami a głębokimi porami, można zastosować sposób wtórnej emisji elektronów (Se). W analizie połączonych powierzchni należy stosować binarny, kolektorowy system rejestracji odbitych elektronów (Re).

3. PRZEBIEG BADAŃ

Elektronowe mikrofotografie, wykonane przy wybranym powiększeniu od 40 do 100 000 razy, zostają poddane ilościowej analizie za pomocą komputera. Jej efektem są wydruki z danymi statystycznymi opisującymi mikrostrukturę. Wydruk (rys. 5, 6, 7 i 8) rozpoczyna się ukazaniem liczby i wielkości powiększeń, przy których analizowano strukturę (M), oraz elementem dyskryminacji (L), czyli minimalnym rozmiarem mierzonego elementu w μm . Dalej podana jest liczba porów, jaka występowała w badanym fragmencie próbki, a następnie:

- porowatość (%)
- ogólna powierzchnia porów obserwowanych na analizowanym obrazie (μm^2) [S]
- ogólny obwód porów (μm) [P]
- średni promień porów (μm) [R]
- średnia powierzchnia porów (μm^2) [S]
- średni obwód poru (μm) [P]
- powierzchnia właściwa ($1/\mu\text{m}$) [So]
- współczynnik filtracji (mD)

$$mD = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot R_i^2}{N \cdot R^2} g_i$$

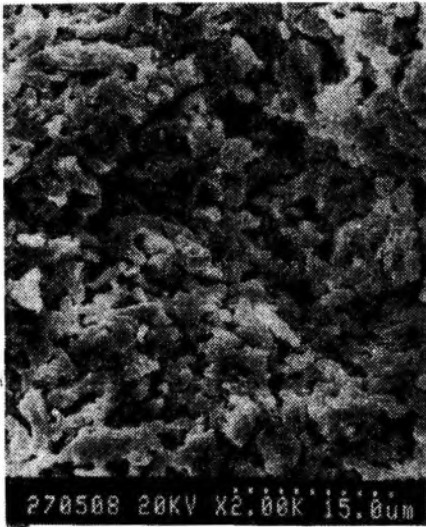
gdzie:

n - liczba porów,

N_i

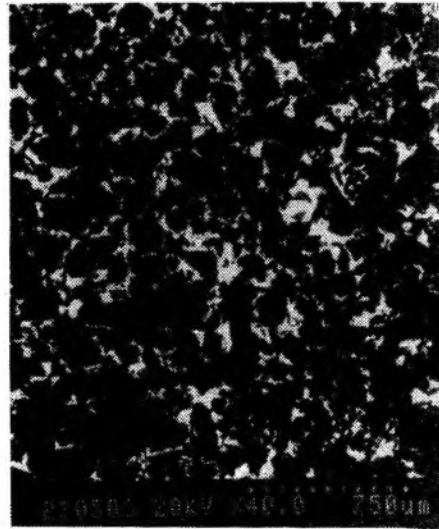
$\frac{N_i}{N}$ - zawartość w % porów o każdym promieniu hydraulicznym,

N



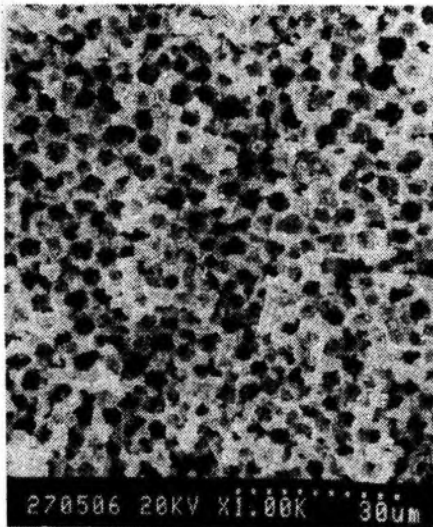
Rys. 1. Mikrofotografia tworzywa ceramicznego

Fig. 1. Ceramics material SEM-photo



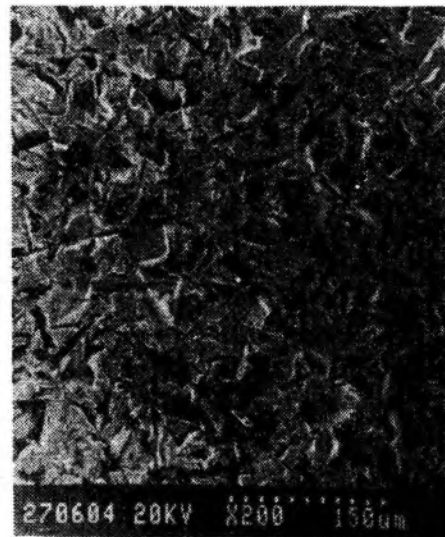
Rys. 2. Mikrofotografia piaskowca roponośnego

Fig. 2. Sandstone SEM-photo



Rys. 3. Mikrofotografia filtra polimerowego

Fig. 3. Polymeric filter SEM-photo



Rys. 4. Mikrofotografia piaskowanego metalu

Fig. 4. Metal (sandblasted) SEM-photo

Total table results of structure image analysis

		Specimen name - ceram1					
		SEM magnification (M) and pixel size (L)					
M		500	1000	2000	4000	8000	16000
L (um)		0.69	0.34	0.17	0.09	0.04	0.02
Number of pores		26111					
Porosity (%)		27.00					
Total pore area (sq.um)		5394.36					
Total pore perimeter (um)		64536.3					
Average diameter (um) / dispersion		0.289939 / 0.1887					
Average area (sq.um) / dispersion		0.214253 / 1.8570					
Average perimeter (um) / dispersion		2.47161 / 15.307					
Specific area (1/um)		2.06343					
Filtration coefficient (mD)		0.00277836					

Rys. 5. Sumaryczne wyniki analizy szlifowania tworzywa ceramicznego

Fig. 5. Total table results of structure image analysis of polished section ceramics material

Total table results of structure image analysis

		Specimen name - rosi02					
		SEM magnification (M) and pixel size (L)					
M		40	80	160	320	640	1280
L (um)		8.59	4.30	2.15	1.07	0.54	0.27
Number of pores		5646					
Porosity (%)		23.23					
Total pore area (sq.um)		972195					
Total pore perimeter (um)		205021					
Average diameter (um) / dispersion		5.39962 / 190.09					
Average area (sq.um) / dispersion		172.192 / 3688493					
Average perimeter (um) / dispersion		36.3126 / 15982					
Specific area (1/um)		0.0423397					
Filtration coefficient (mD)		11.0414					

Rys. 6. Sumaryczne wyniki analizy szlifowania piaskowca roponośnego

Fig. 6. Total table results of structure image analysis of polished section of oil-bearing sandstone

Total table results of structure image analysis

		Specimen name - metall					
		SEM magnification (M) and pixel size (L)					
M		250	500	1000	2000	4000	8000
L (um)		1.38	0.69	0.34	0.17	0.09	0.04
Number of pores		7258					
Porosity (%)		19.60					
Total pore area (sq.um)		13072.1					
Total pore perimeter (um)		58427.1					
Average diameter (um) / dispersion		0.830264 / 1.9547					
Average area (sq.um) / dispersion		2.07661 / 185.69					
Average perimeter (um) / dispersion		8.07703 / 139.56					
Specific area (1/um)		0.473133					
Filtration coefficient (mD)		0.0269825					

Rys. 7. Sumaryczne wyniki analizy piaskowanego metalu

Fig. 7. Total table results of structure image analysis of sandblasted metal

Total table results of structure image analysis

		Specimen name - polim1			
		SEM magnification (M) and pixel size (L)			
M		1000	2000	4000	8000
L (um)		0.34	0.17	0.09	0.04
Number of pores		603			
Porosity (%)		44.38			
Total pore area (sq.um)		1478.33			
Total pore perimeter (um)		5339.47			
Average diameter (um) / dispersion		1.02718 / 2.0664			
Average area (sq.um) / dispersion		2.45166 / 62.604			
Average perimeter (um) / dispersion		8.85484 / 241.24			
Specific area (1/um)		0.689498			
Filtration coefficient (mD)		0.00827201			

Rys. 8. Sumaryczne wyniki analizy filtra polimerowego

Fig. 8. Total table results of structure image analysis of polymeric filter

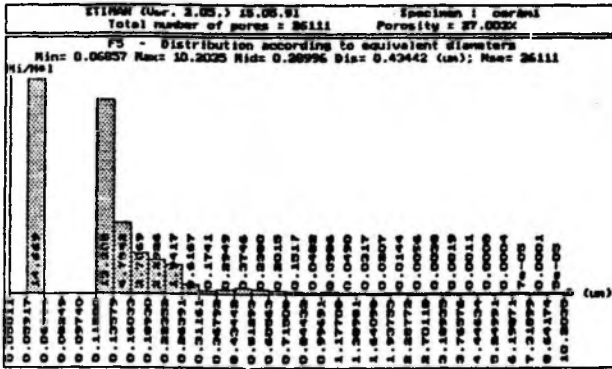
R_{gi} - hydrauliczny promień i - tego pora.

Na histogramach (rys.9, 10, 11, 12) ukazano rozkład liczby porów w funkcji ich średnicy, natomiast na rys.13 i 14 rozkład liczby porów w funkcji ich powierzchni. Na histogramach rys.15, 16 pokazano udział porów w badanej próbce. Można się z nich dowiedzieć, porównując je z rys.9 - 12, jaki jest udział porów o konkretnych średnicach w porowatości próbki. Na rys.17, 18, 19, 20 przedstawiono udział porów o konkretnym współczynniku formy K_f w porowatości próbki, czyli jak wygląda anizometria porów w badanej próbce ($K_f = \frac{a}{b}$).

Z histogramami (rys.17, 18) związane są diagramy (rys. 21, 22), gdzie poszczególnym przedziałom rozmiarów porów można przyporządkować współczynnik ich formy. Można stąd zorientować się, czy istnieje zależność pomiędzy rozmiarami a anizometrią porów. Na rysunkach 23, 25 i 26 przedstawiono różne kierunki anizotropii struktury, gdzie K_a to współczynnik anizotropii struktury, a α to kąt największego uporządkowania elementów struktury.

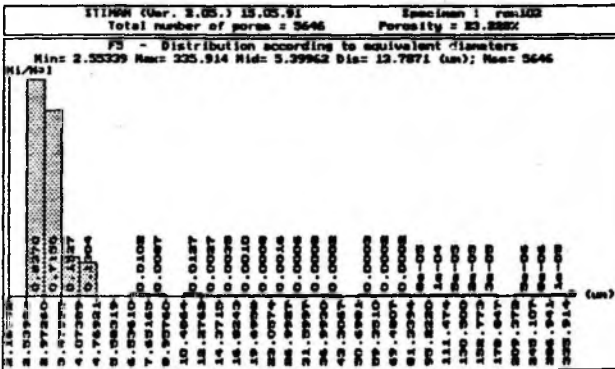
4. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA PROGRAMU STIMAN DO ILOŚCIOWEJ ANALIZY MIKROSTRUKTURY

Na fot.1 pokazany jest półtonowy obraz SEM próbki tworzywa ceramicznego przygotowanego w postaci szlifu. Wyniki analizy mikrostrukturalnej przedstawiono na rys. 5, 9, 13, 15, 17, 21, 23. Próbka ta wyróżniała się wysoką polidispersją, dlatego analizę wykonano wg serii wieloskalowych powiększeń (od 500 do 32000 razy), wykrywających cały przedział zmian rozmiarów elementów strukturalnych (rys. 5, 9). Porowatość próbki wynosi 27,0%. Otrzymane histogramy rozdziału porów wg ich rozmiarów są polimodalne, o czym świadczą wysokie wartości dyspersji i charakter zmian (rys. 9, 13). Analiza wykazuje, że w próbce tworzywa ceramicznego można rozróżnić trzy kategorie porów: międzycząsteczkowe drobne mikropory o średnicy zastępczej 0,07-0,31 μm , międzymikroagregatowe mikropory (0,31-4,45 μm) i duże międzymikroagregatowe mikropory (>4,45 μm). Można także ocenić udział porów o różnej powierzchni w ogólnej porowatości (rys. 15). Najliczniejsze ilościowo drobne mikropory z powodu małych rozmiarów stanowią zaledwie 8,5%, podczas gdy nieliczne, ale duże, międzymikroagregatowe mikropory stanowią 17,3%. Główna część przestrzeni porowatej próbki (74,2%) składa się z drobnych międzymikroagregatowych mikroporów. Analiza kształtu (rys.17 i 21) wykazuje, że w próbce przeważają wydłużone pory o współczynniku formy $K_f = 0,44-0,53$ (rys.17). Mniej jest porów o formie anizometrycznej $K_f = 0,27-0,35$. Z grafiku zależności współczynnika formy porów od ich powierzchni (rys.21) można



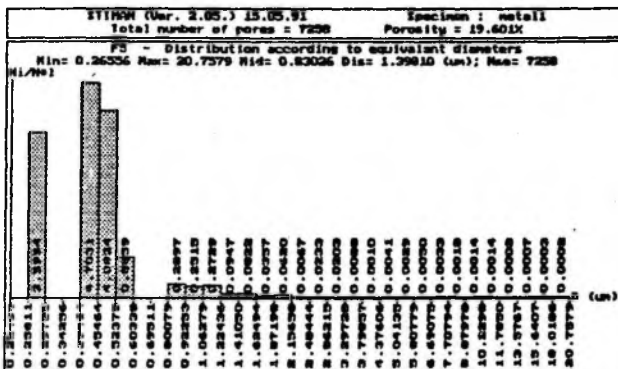
Rys. 9. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy dla próbki tworzywa ceramicznego

Fig. 9. Pores distribution according to equivalent diameters for ceramic material



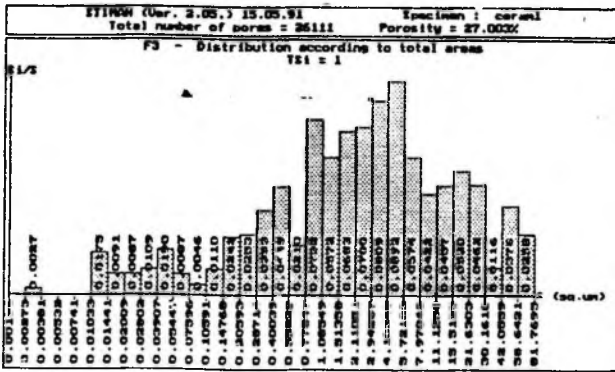
Rys. 10. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy w piaskowcu roponośnym

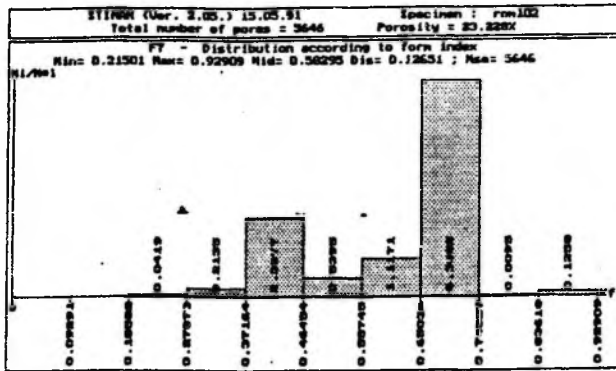
Fig. 10. Pores distribution according to equivalent diameters for sandstone

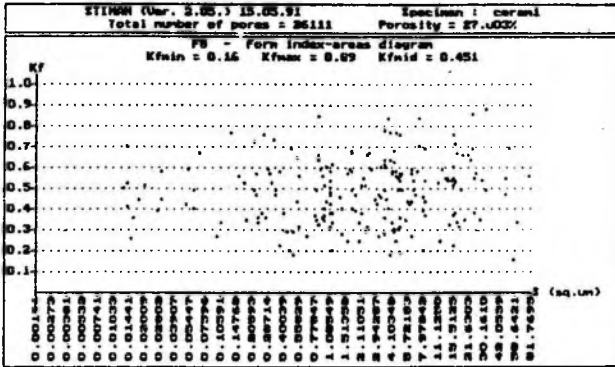


Rys. 11. Rozkład ilości porów w funkcji ich średnicy w piaskowanym metalu

Fig. 11. Pores distribution according to equivalent diameters for sandblasted metal

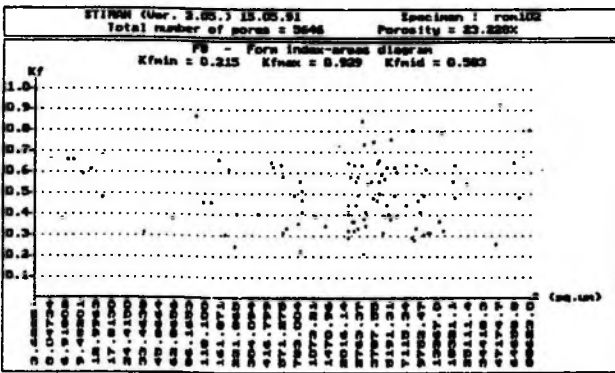






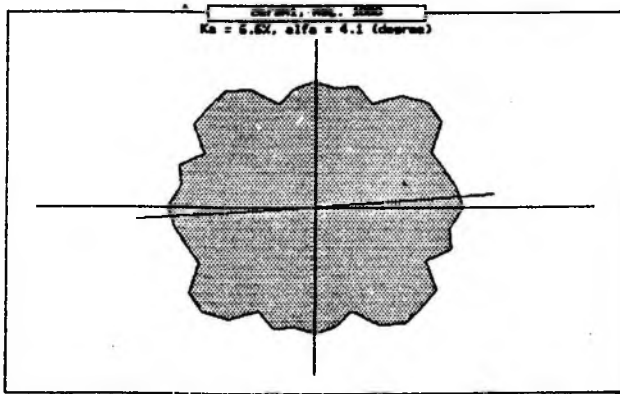
Rys. 21. Wartość współczynnika formy K_f w funkcji powierzchni porów dla tworzywa ceramicznego

Fig. 21. Form index K_f - areas diagram for ceramic material



Rys. 22. Wartość współczynnika formy K_f w funkcji powierzchni porów dla piaskowca roponośnego

Fig. 22. Form index K_f - areas diagram for sandstone



Rys. 23. Róża kierunków anizotropii struktury dla tworzywa ceramicznego

Fig. 23. Rose of directions of anisometric structure for ceramic material

wywnioskować; że ze wzrostem rozmiaru porów ich forma staje się bardziej izometryczna.

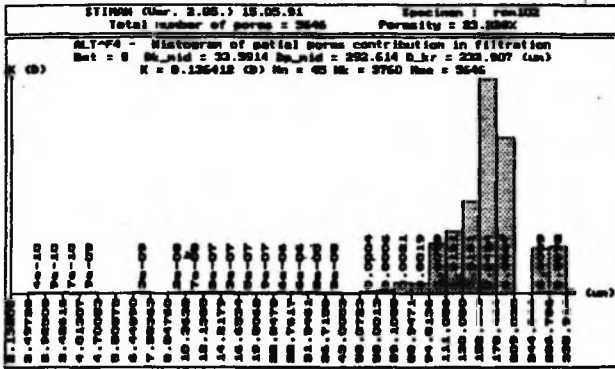
Na rysunku 23 pokazano różę orientacji elementów strukturalnych w próbce tworzywa ceramicznego. Okrągła forma róży orientacji i mała wartość wskaźnika stopnia orientacji $K_a = 6,8\%$ wskazują na izotropowy charakter mikrostruktury próbki.

Na rys.2 pokazano obraz SEM próbki piaskowca roponośnego, przygotowanego w postaci szliflu nasyconego luminescencyjnym polimerem. Obraz porowatej struktury ma dokładne granice między porami (jasne punkty) i cząstkami (ciemne punkty). Analiza ilościowa mikrostruktury w danej próbce była prowadzona w formie serii obrazów z powiększeniami zmieniającymi się od 40 do 1280 razy. Wyniki analizy podane są na rys. 6, 10, 14, 16, 22, 24. Według danych analizy (rys. 6) porowatość próbki piaskowca wynosi 23,2%, co odpowiada porowatości zmierzonej metodą tradycyjną ($n = 23,5\%$). Z krzywych rozkładu porów wg średnic i powierzchni (rys. 10, 14, 16) wynika, że w próbce można wyodrębnić trzy kategorie porów o średnicach zastępczych: 2,55- 16,82 μm , 16,82-81,33 μm i powyżej 81,33 μm . Podstawowy udział (do 71%) stanowią pory "grube". Ocena formy porów (rys. 18, 22) wykazuje, że w próbce przeważają pory o formie izometrycznej ($K_f = 0,65-0,71$), mniej jest porów o formie anizometrycznej ($K_f = 0,37-0,46$).

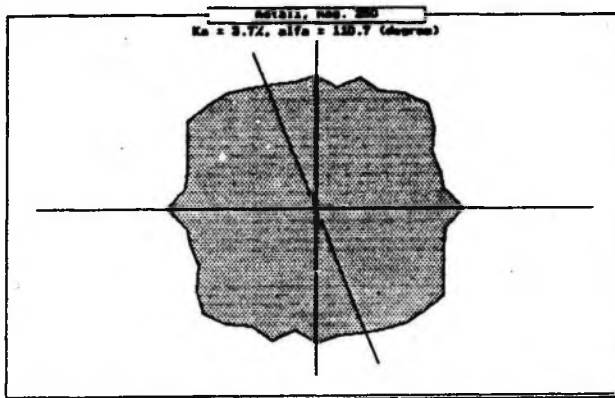
Szczególnie interesujący jest histogram udziału porów w filtracji (rys. 24). Za pomocą tego modelu wyznaczono krytyczną średnicę kanałów łączących pory ($d_{kr} = 235,9 \mu\text{m}$) i określono ich liczbę dochodzącą do każdego poru. Przepuszczalność, obliczona na podstawie przyjętego modelu ($K = 136 \text{ mD}$), była porównywalna z przepuszczalnością próbki określona przy tradycyjnych badaniach za pomocą gazu ($K = 143 \text{ mD}$). Zastosowanie programu STIMAN do oceny przepuszczalności skał - kolektorów ropy i gazu może dać istotny efekt ekonomiczny. Mała objętość próbki, wymagana do badań, pozwala wykorzystać zwierciny do oceny przepuszczalności skał. Do oceny zapasów ropy i gazu jest więc możliwe wykorzystanie tańszego wiercenia bezrdzeniowego.

Na rysunku 3 pokazano mikrofotografię SEM próbki powierzchni metalu, poddanej piaskowaniu. Jednym z niewielu skutecznych sposobów kontroli stanu powierzchni w danym przypadku okazuje się analiza ilościowa obrazów SEM. Na rys. 7, 11, 19, 25 przedstawiono wyniki analizy ilościowej mikrostruktury, świadczące o powstawaniu na powierzchni próbki jednorodnej i izotropowej lekko porowatej mikrostruktury.

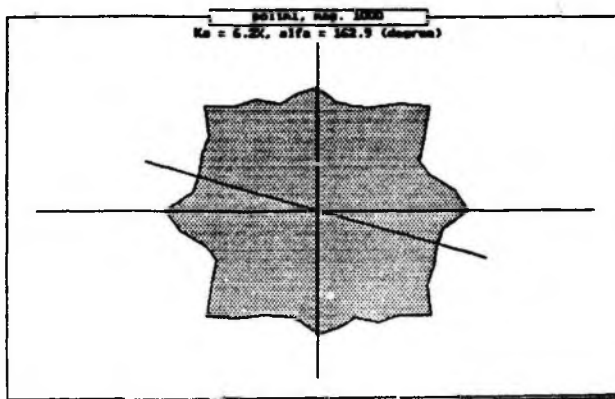
Na rysunku 4 przedstawiono fotografię SEM przekroju poprzecznego próbki cienkiego filtra polimerowego. Aby otrzymać najlepsze charakterystyki technologiczne tej próbki, należało stosować surową



Rys. 24. Ilość porów biorących udział w filtracji w funkcji ich średnicy w piaskowcu roponośnym
 Fig. 24. Histogram of partial pore contribution in filtration for sandstone



Rys. 25. Róża kierunków anizotropii struktury dla piaskowanego metalu
 Fig. 25. Rose of directions of anisometric structure for sandblasted metal



Rys. 26. Róża kierunków anizotropii struktury dla filtra polimerowego
 Fig. 26. Rose of directions of anisometric structure for polymeric filter

kontrolę płaszczyzny porowatej. Niestety, na skutek małego przekroju (0,1 mm) filtra, jego dużej elastyczności i małego rozmiaru porów, nie można było prowadzić badań metodami tradycyjnymi. Program STIMAN pozwolił rozwiązać ten problem i ocena ilościowa płaszczyzny porowatej filtra polimerowego została wykonana.

Na rysunkach 8, 12, 20, 26 pokazano wyniki analizy ilościowej mikrostruktury filtra polimerowego. Z danych tych wynika, że porowatość filtra wynosi 44,4% (rys. 8). Filtracja zachodzi przez pory o izometrycznej formie $K_f = 0,57-0,67$ (rys. 20) o średnicy od 2 do 10 μm (rys. 12), które stanowią do 90% powierzchni porowatej. Mikrostruktura próbki jest bardzo jednorodna i izotropowa, o czym świadczy okrągły kształt róży orientacji elementów strukturalnych ($K_a = 6,2\%$, rys. 26).

LITERATURA

- Kaczmarek B., Sokolov V.N., Szymański A., (1993), Przydatność metody SEM do badań mikrostruktury papierów. *Przegląd Papierniczy*, nr 4
- Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumianceva N.A., (1989), *Mikrostruktura ilastych skał*, Nedra, Moskwa (w j. rosyjskim).
- Romm E.S., (1989), *Modele przestrzennych struktur porowatych skał*, Nedra, Moskwa (w j. rosyjskim).
- Sokolov V.N., Kowbasa S.I., Galpierin J.M., Rumianceva N.A., (1990), Precyzyjne pomiary charakterystyki struktury ciał stałych za pomocą widm SEM. *Izv. AN SSSR, Seria fiz.* (w j. rosyjskim).
- Sokolov V.N., Galpierin J.M., (1991), Ocena orientacji strukturalnych elementów w układach dwuwymiarowych. *Izv. AN SSSR, Seria fiz.* (w j. rosyjskim).

Kaczmarek B., Sokolov V.N., (1993), Quantitative analysis of morphometric and geometric microstructure characteristics of solids by SEM image processing, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 117-130 | (Polish text)

The article supplies theoretical and applied aspects of the quantitative microstructure analysis of different solids done by SEM and worked up by computer obtained photos, helped out by specially designed software STIMAN (used for IBM PC computer). This software was developed by the scientists of the Moscow State University, Russia. The way of preparing different types of samples for getting SEM-photos is presented. The best results were obtained after analyzing specimen (SEM-photos), which was prepared as a polished section impregnated with luminescent polymer (ceramic material and sandstone oil). The main advantage of the suggested method is also the possibility of using for the analysis small samples (less than 0.5 ccm). SEM gives us a lot of morphometric and geometric microstructure characteristics for tested structures (samples).

Ю. П. НАЗАРОВ*

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛОТАЦИОННОЙ СЕЛЕКЦИИ НЕКОТОРЫХ СОЛЕОБРАЗНЫХ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время традиционная кристаллохимия при анализе механизма взаимной поверхности минерала–ПАВ практически не используется из-за существенных отличий реальных кристаллов от идеальных. Но в статье показано, что развитие классических подходов и разработка на их основе модифицированных вариантов позволяет получить важный информативный инструмент – оценку экранированности отдельных ионов в кристаллической решетке. Это дает возможность оценить жизнеспособность образуемых при флотации соединений: молекула ПАВа–катион кристаллической решетки и ряд других особенностей. Применение традиционных и новых подходов показано на примере солеобразных минералов – наиболее трудного объекта во флотации несulfидных руд.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термин флотационная минералогия присвоил Н. И. Плаксиным в качестве идентификатора направлению по исследованию влияния кристаллохимических особенностей минералов, изоморфных примесей, типа проводимости на процесс взаимодействия с реагентами и флотирруемость.

Объектом исследования для этого направления служили:

- реальные минералы – носители определенных структурно-химических эффектов, с которыми прежде всего связана изменчивость флотационных свойств;
- минеральные комплексы или так называемые технологические ассоциации минералов, являющиеся как природными образованиями, так и технологическими, возникающими на стадии рудоподготовки. Эти объекты являются основой для типизации руд по флотирруемости.

Отправной точкой флотационной минералогии является утверждение, что: „... Представления об идеальных кристаллах не могут служить моделью для изучения механизма адсорбции химических реагентов на реальных минералах” (Барский, 1984).

* СТ.-П. Горный Институт, Кафедра ОПИ, Россия, Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2.

Представляется, что подход, основанный на изучении кристаллических моделей, в настоящее время далеко не исчерпан и может являться важным информативным инструментом. Настоящая работа и посвящена развитию классических подходов в анализе идеальных кристаллических решеток и формированию на основе полученных результатов выводов, имеющих практический характер, в частности, к рудоподготовительным и обогатительным переделам.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Основная особенность руд, включающих в качестве полезных компонентов солеобразные минералы заключается в том, что подавляющая часть породообразующих минералов относится к тому же типу. Причем в зависимости от содержания минералы могут переходить из одной группы в другую, например, апатит и флюорит в одноименных рудах будут рудными минералами, а в шелитовых – породообразующими.

Второй особенностью является наличие радикалов в структурах солеобразных минералов, как двумерных – CO_3 в кальците, так и тетраэдров: SO_4 , WO_4 , PO_4 , MoO_4 . Это обуславливает как специфику спайности, так и взаимодействие с ПАВами.

Сущность проблемы, нашедшее отражение в целом ряде монографий (Абротов, 1984; Барский, 1984; Эйгелес, 1979; Глембоцкий, 1980; Митрофанов, 1967; Шубов, 1984), состоит в том, что катионы металлов на поверхности этих минералов являются единственно возможными центрами закрепления молекул жирных кислот, входящих в состав традиционных собирателей для несulfидных руд. Поэтому избирательность закрепления реагентов на поверхности рудных и породообразующих минералов не достигается. По поверхности рудных и породообразующих минералов не достигается. По этой же причине, реализация направления, ориентированного на изыскание селективных депрессоров минералов также затруднена. В практике флотации это привело к появлению слабоселективных, типа жидкого стекла и крахмала, реагентов. Исключение составляют депрессоры, содержащие анионные группы, аналогичные входящим в состав кристаллической решетки минерала, например PO_4 в фосфорной кислоте (эффективный депрессор при обратной флотации) и в апатите.

Значительное количество разработанных к настоящему времени способов флотации руд этого типа в практике не утвердилось и они по-прежнему относятся к труднообогатимым.

Таким образом можно сформулировать вопрос:

„Существуют ли особенности кристаллических структур солеобразных минералов благоприятствующие их флотационному разделению?“

КЛАССИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Рабочей зоной при флотационной селекции является минеральная поверхность. Подавляющей частью эта поверхность имеет искусственное происхождение, т.е. образуется при измельчении. Естественная поверхность зерен представляет незначительный интерес, поскольку в период после завершения кристаллизации происходит погашение реакционной способности, из-за самокомпенсации дефектов структуры и (или) адсорбции природных ПАВ в гипергенных процессах. Поэтому основное внимание следует уделить искусственным поверхностям, представляющим в основном плоскости спайности.

Так как солеобразные минералы относятся к ионным кристаллам, то правила спайности для них сформулированы (Белов, 1948) следующим образом: плоскость спайности никогда не разделяет радикалы; направление спайности определяется парами плоскостей, выполненных анионами; если между плоскостями анионов расстояние неодинаково, то плоскость спайности отвечает максимальному расстоянию между ними.

Рассмотрим ряд солеобразных минералов, относящихся как к рудным, так и к породообразующим в составе целого ряда несulfидных руд.

Кальцит CaCO_3 имеет структуру, характеризующуюся октаэдрической координацией кальция (6O), плоскотреугольной (3O) и кислорода (2Ca + 1C). Рис. 1 свидетельствует о том, что только плоскость (1011) из приведенных: (1010), (0111), (0112), (0001), (1014) отвечает поставленным, перечисленным выше правилами, условиям.

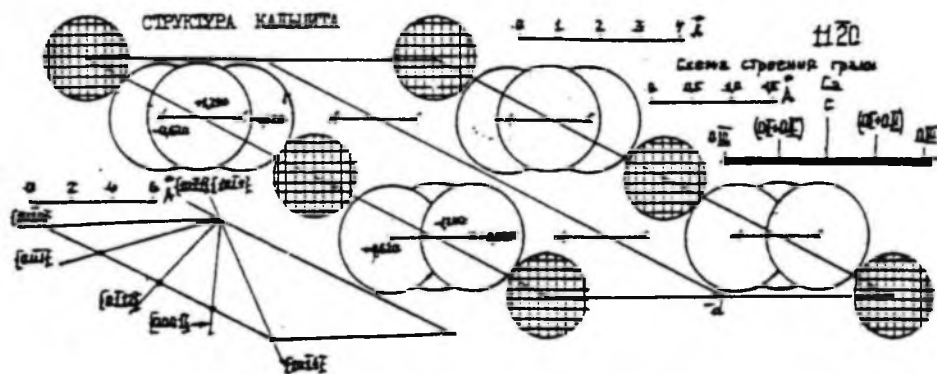
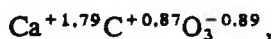


Рис. 1. Проекция на плоскость 1120

При расколе по плоскости (1011) разрываются связи кислород-кальций, результатом чего является возникновение нескомпенсированных положительных ($\text{Ca}^{+1/3}$) и отрицательных ($\text{O}^{-4/3}$) зарядов. Катион кальция, выходящий на

поверхность лишен шестого иона кислорода, что приводит к снижению координационного числа кальция до пяти и появлению избыточного положительного заряда.

По методике, изложенной в (Имянитов, 1985) определим эффективные заряды атомов в решетке и на их основе ионность связи (I) кристалла – как меры гидратированности и соответственно гидрофильности минерала



отсюда

$$I = 0,45.$$

Плотность катионов кальция на единице поверхности плоскости спайности в пересчете на одну элементарную ячейку составляет 0,05.

Флюорит CaF_2 . Относится к гексооктаэдрическому виду симметрии. Кристаллическая структура является типичной для соединений типа AX_2 . Атомы кальция в этой структуре располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, а атом фтора в центре куба, образуемого при делении элементарной ячейки на восемь частей.

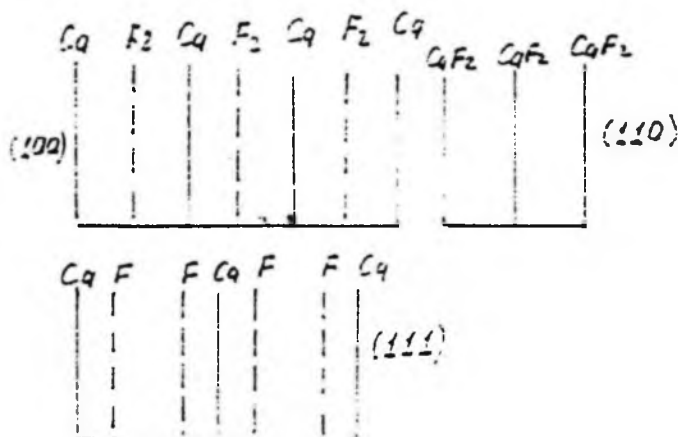


Рис. 2. Схемы строения граней флюорита

Спайность флюорита (рис. 2) совершенная по октаэдру (111) – пример второго правила для ионных кристаллов – разрыв идет между параллельными сетками ионов фтора. Проекция структуры флюорита на плоскость спайности приведена на рис. 3.

При расколе происходит разрыв двух из восьми связей кальция. В результате кальций приобретает нескомпенсированный положительный заряд $+2/8$, а фтор соответственно $-2/8$. В плоскости спайности заряды располага-

ются равномерно, поэтому можно говорить об общей электронейтральности поверхности в соответствии с классическим подходом. Но так как центры трех ближайших ионов фтора располагаются выше уровня катионов кальция на $0,765 \text{ \AA}$ вследствие несколько большего размера ионов фтора, то это приводит к избытку отрицательного заряда поверхности.

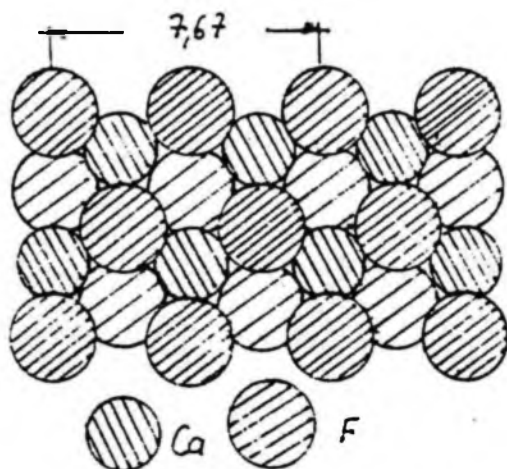


Рис. 3. Проекция флюорита на плоскость спайности (111)
Штриховка анионов фтора, находящихся на более низком уровне разряжения

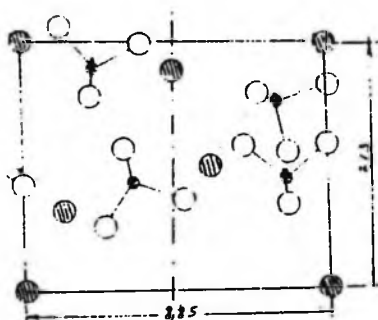
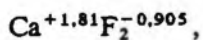


Рис. 4. Проекция структуры барита на плоскость (010). \odot - Ba, \circ - O, \bullet - S

Эффективные заряды атомов в решетке, вычисленные по (Имянитов, 1985) дают следующие значения



отсюда

$$I = 0,91.$$

Плотность катионов кальция на единицу поверхности скола вычисленная стандартным способом равна 0,079.

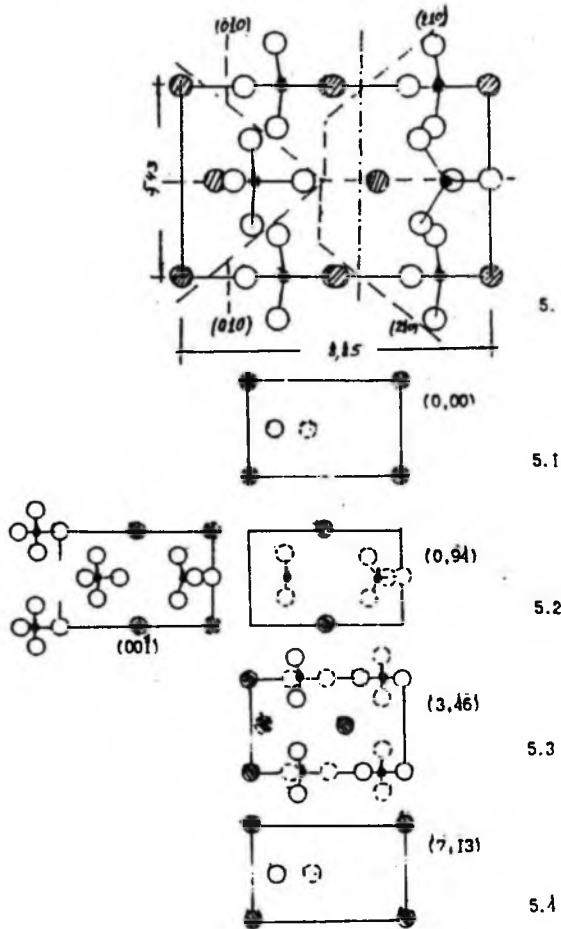


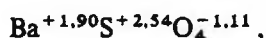
Рис. 5. Проекция структуры барита на плоскость (001) и на плоскости, проходящие через центры катионов бария. Размеры ионов искажены. Ионы, находящиеся ниже плоскости расчленения изображены пунктиром

Барит BaSO_4 . Кристаллы относятся к ромбической сингонии. Островная часть состоит из тетраэдрических радикалов SO_4 и катионов бария в координации 12 атомов кислорода. Приведем проекции элементарной ячейки структуры на плоскость (010) – традиционный вариант и на плоскость (001) – расчетный (рис. 4, 5). Анализ структуры барита показывает, что характер-

ными для нее являются спайности: совершенная по (001), средняя по (210) и несовершенная по (010). В принципе возможна еще одна плоскость, не пересекающая радикалов (пунктирная линия рис. 5). Но в этом случае спайности не будет, так как она определяется плоскостями, выполненными как анионами, так и катионами.

При расколе происходит разрыв двух из двенадцати связей у бария. В результате барий приобретает положительный заряд $+2/12$, а кислород – отрицательный $-6/4$.

Определим эффективные заряды атомов в барите и степень ионности соединения



отсюда

$$I = 0,555.$$

Проведем ряд плоскостей, параллельных (001) и проходящих через катионы бария (рис. 5.1–5.4). Из анализа проекций слоев структуры следует, что на поверхности скола присутствует шесть катионов бария, два из которых полностью экранированы радикалами (один из лигандов которого расположен на одной оси с ионом бария). Отметим, что два катиона бария заглублены по отношению к двум катионам бария, через которые проведена плоскость спайности.

Плотность размещения катионов бария в пересчете на одну элементарную ячейку составляет 0,042.

Таким образом, можно в общем виде сформулировать положения, выработанные в соответствии с традиционными подходами:

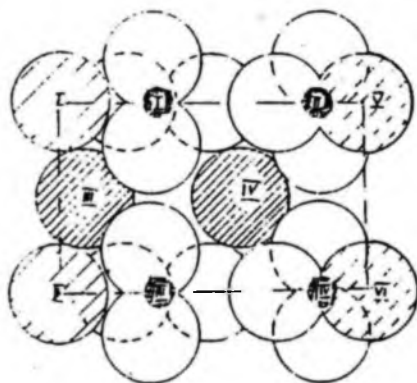


Рис. 6. Проекция структуры барита на плоскость спайности.

Размеры элементарной ячейки и ионов изображены в едином масштабе. Штриховка катионов бария, находящихся ниже плоскости спайности разрежена

– каждый из рассматриваемых минералов имеет совершенную спайность по одной из плоскостей и несколько менее совершенных, по которым и будет происходить разрушение минералов при измельчении*;

– катионы в рассматриваемых минералах в пределах плоскостей скола энергетически однородны;

– катионы металлов всегда находятся в „погруженном” состоянии по отношению к плоскости спайности. При этом оценка экранированности катионов „возвышающимися” лигандами носит качественный характер, типа „более” или „менее”;

– определенная степень ионности свидетельствует о высокой гидротиреваемости рассматриваемых минералов и как следствие их природной гидрофильности;

– плотности размещения катионов на поверхности кальцита и барита близки по величине, а на флюорите выше на 50%.

НОВЫЙ ПОДХОД ИЛИ ОЦЕНКА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ

Пространственные эффекты оценивались и ранее следующим образом:

– в органической химии: по скорости реакции, т.е. по существу путая причину и следствие;

– в неорганической химии: по коническому углу θ , описывающему лиганд. При этом использовались традиционные шариковые модели с соответствующей точностью.

Наиболее полное развитие метод оценки влияния пространственных эффектов на скорость реакции получил в элементоорганической химии (Имянитов, 1985; Имянитов 1987а; Имянитов 1987б).



Рис. 7

Из иллюстративных соображений рассмотрим взаимодействие двух атомов *A* и *B*: с химической точки зрения ничто не препятствует их сближению. Но если атом *A* окружен заместителями (*Z*), то они будут препятствовать контакту (рис. 7) *A* и *B*. Причем чем больше „*Z*”, тем труднее *B* продвинуться и провзаимодействовать с *A*. Если „*Z*” очень велики, то взаимодействия не

* Физическое определение в пробе материала образующихся при измельчении плоскостей выполняется посредством автоматизированного рентгеноструктурного дифракционного анализа.

происходит вовсе. Иными словами увеличение пространственного эффекта увеличивает скорость реакции. Причем скорость может стать настолько высокой, что связь *A* и *B* окажется вообще неспособной к существованию.

В основу расчетов положена выведенная в (Имянитов, 1985) формула для вычисления конических углов θ , образуемых катионами металлов и лигандами. Производной от телесного угла является *A* – степень экранированности

$$\theta/2 = \arcsin \frac{R_{\text{и}}}{r_A + r_B} + \arctg(-b/a), \quad (1)$$

где:

$$a = r_M + r_{A'} + (r_A + r_B) \sin(\alpha - 90^\circ),$$

$$-b = (r_A + r_B) \cos(\alpha - 90^\circ),$$

где: $r_M, r_{A'}, r_A, r_B$ – ковалентные радиусы соответствующих ионов, Å ;

$R_{\text{и}}$ – ионный радиус;

α – угол в системе лиганда, координированного металлом.

Отсюда вычисляется степень экранирования

$$A = \sin^2 \frac{\theta}{4}. \quad (2)$$

Можно сомневаться в практическом приложении предложенных параметров, но в настоящее время установлена корреляция между θ и *A* с данными электрохимических свойств соответствующих соединений, а эти зависимости можно экстраполировать и на физико-химические свойства соединений.

Поскольку процессы сорбции ПАВ на минеральных поверхностях близки к области элементоорганической химии, возникает принципиальная возможность распространения подхода к оценке влияния пространственных эффектов и на область технологической минералогии.

Переходя к нашему случаю порядок расчета степеней экранирования рассмотрим на примере экранирования катионов бария в элементарной ячейке барита.

Как показано выше, плоскость спайности обнажает четыре из шести* *B*, попарно заглубленных относительно друг друга на 0,94 Å .

Поскольку формула (1) является универсальной, покажем каким образом можно определить степень экранированности катиона бария, как отдельными лигандами, так и всем объемом радикала.

Допущение. Так как мы рассматриваем взаимодействие катионов кристаллической решетки и молекул ПАВа, то нет необходимости оценивать степень экранированности „сторон” катиона, обращенной в твердую фазу. В этом случае оцениваем экранированность только той „половины” катиона, которая выходит на поверхность скола.

* Еще два катиона бария фронтально экранированы лигандами, находящимися на той же вертикальной оси, т.е. $A = 1$ и дальнейшее их рассмотрение интереса не вызывает.

Определим степень экранирования катиона бария Ba^{IV} кислородом O^{II} (рис. 6). В этом случае формула (1) преобразуется следующим образом:

$$\theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-O_{II}^1} = 2 \arcsin \frac{Ru}{r_A + r_B} = 2 \arcsin \frac{1,36}{2,95} = 54,9^\circ,$$

где: $\theta_{\text{расч.}}$ – расчетный θ ,

с учетом части телесного угла θ , уходящего под плоскость, проходящую через центр атома Ba и параллельную (001) (см. допущение)

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-O_{II}^1} = \theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-O_{II}^1} \frac{D-h}{D},$$

где: $\theta_{\text{прив.}}$ – приведенный θ ,

D – диаметр лиганда,

h – высота сегмента, расположенного ниже плоскости рассечения, отсюда

$$\Lambda^{Ba^{IV}-O_{II}^1} = \sin^2 41,8^\circ = 0,033.$$

С кристаллохимической точки зрения более правильно определять полную степень экранированности катиона бария всем объемом радикала SO_4 , в этом случае:

$$a = r_M + r_{A'} + 0,33(r_A + r_B),$$

$$-b = 0,94(r_A + r_B),$$

отсюда

$$\theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 130^\circ,$$

отсюда

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 54,7^\circ,$$

отсюда

$$\Lambda^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 0,06 = \Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4}.$$

Аналогично:

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 57^\circ, \text{ отсюда } \Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 0,061.$$

Полная степень экранирования катиона бария Ba^{IV} всеми четырьмя радикалами и с учетом экранированности „половины“ катиона бария, находящегося ниже плоскости $3,46 \text{ \AA}$ составляет

$$\Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 0,12 + 0,122 + 0,5 = 0,742.$$

Аналогичная степень экранирования отвечает и катиону бария Ba^{III} .

Степени экранированности двух других катионов бария Ba^I и Ba^{II} , вычисленные аналогичным образом, дают следующие величины:

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 44^\circ,$$

$$A^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 0,289 + 0,325,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 130^\circ.$$

С учетом оператора 0,5:

$$A^{\text{Ba}_1, \text{Ba}_\text{II}} = 0,825.$$

Вычисления, выполненные для однородных катионов кальция на плоскости спайности флюорита дают следующие показатели:

$$\theta_{\text{расч.}}^{\text{Ca}} = 68,3^\circ,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ca}} = 53,9^\circ,$$

$$A^{\text{Ca}} = 0,054.$$

Для трех ионов фтора и с учетом оператора 0,5

$$A_{\text{поверх}}^{\text{Ca}} = 0,663.$$

Вычисления, выполненные для однородных катионов кальция на плоскости спайности кальцита дают следующие показатели:

$$\theta_{\text{расч.}}^{\text{Ca}} = 97,6^\circ,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ca}} = 48,8^\circ,$$

$$A^{\text{Ca}} = 0,045.$$

Для четырех радикалов и с учетом оператора 0,5

$$A_{\text{поверх}}^{\text{Ca}} = 0,679.$$

Поскольку для всех рассматриваемых минералов, как уже отмечалось ранее, наиболее распространенным собирателем являются жирнокислотные реагенты, основным компонентом которых является натриевое мыло олеиновой кислоты, проанализируем взаимодействие катионов металлов на поверхности сколов и солидофильной группы реагента.

Так как карбоксильная группа при взаимодействии с катионами металлов экранирует последние со степенью 0,265 (Назаров, 1988), то общая степень экранированности катионов металлов карбоновой кислотой и соседними лигандами составляет для:

$$\text{кальцита } A^{\text{O}^{1-}[\text{Ca}]} = 0,679 + 0,265 = 0,944,$$

$$\text{флюорита } A^{\text{O}^{1-}[\text{Ca}]} = 0,663 + 0,265 = 0,928,$$

$$\text{барита} \quad \text{плоскость } 3,46 \text{ \AA} \quad A^{\text{O}^{1-}[\text{Ba}]} = 0,742 + 0,265 = 1,007,$$

$$\text{плоскость } 7,13 \text{ \AA} \quad A^{\text{O}^{1-}[\text{Ba}]} = 0,825 + 0,265 = 1,091.$$

ДИСКУССИЯ

Оценивая полученные данные, характеризующими прогноз взаимодействия олеата натрия с катионами на плоскости спайности некоторых минералов можно отметить, что:

а) степень экранированности катионов кальция на поверхности кальцита и флюорита реагентом и соседними лигандами не приводит к блокированию механизмов сорбции ПАВ. Следовательно расчетная и реакционная плотности на поверхности минералов идентичны;

б) степень экранированности катионов бария в барите свидетельствует о:

– полном исключении из взаимодействия с ПАВами пары катионов, находящихся на плоскостях 0,00 и 7,13 Å и перекрытых радикалом;

– об образовании устойчивого бариевого мыла с парами катионов с от-меток 0,94 и 3,36 Å;

– об образовании неустойчивых бариевых мыл с парами катионов с плоскостей 0,00 и 7,13 Å (можно предположить о 50 процентной вероятности взаимодействия катионов бария с ПАВом).

Тем самым реакционная плотность катионов бария снижается с 0,623 до 0,468.

Таким образом можно дать отрицательный ответ на вопрос, поставленный в начале статьи:

„Близкие величины степеней экранированности олеатом натрия и плоскостей размещения катионов* на поверхности спайности минералов не позволяют селективно разделять эти минералы при флотации с использованием жирнокислого собирателя”.

Этот вывод подтверждает и практика флотации, например шеелитовых руд, когда в коллективный концентрат переходят кальцит, барит и флюорит.

Однако предлагаемый ответ носит органический характер – ограниченный по одному реагенту и по одной плоскости спайности. Для полного ответа требуется по предлагаемому подходу проанализировать возможные плоскости сколов и степени экранирования катионов на этих поверхностях собирателями иного типа и уже на основе этих материалов выбрать наиболее оптимальный реагент.

ВЫВОДЫ

1. Степень экранированности является мерилем вероятности взаимодействия катион поверхности минерала–ПАВ и устойчивости образуемого соединения.

* С некоторой долей условности можно предположить, что более высокая реакционная плотность катионов кальция на флюорите благоприятствует дробной подаче собирателя с целью исключения сгущивания во флотационных свойствах.

2. Предлагаемый подход позволяет определить истинную, т.е. реакционную плотность размещения катионов на поверхности сколов минерала.
3. Подход позволяет также оценить эффективность того или иного реагента с учетом степени экранирования солидофильной группой катиона.
4. В целом метод представляется наиболее перспективным для анализа сложных минералов, имеющих в своем составе либо энергетически неравновесные катионы, либо катионы разных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А.А., (1984), *Флотационные методы обогащения*, Москва, Изд. Недра.
- Барский Л.А., (1984), *Основы минералургии*, Москва, Изд. Наука.
- Белов Н.В., Классен-Нехлюдова М.В., (1948), *О характере разрушения кристаллов*, ЖТФ, т. XVIII, в. 3, с. 265-278.
- Эйгелес М.А., Конова О.В., Ратмирова Л.И., (1979), *Селективная флотация кальцийсодержащих минералов*, Москва, Изд. Недра.
- Глембоцкий В.А., (1980), *Основы физико-химии флотационных процессов*.
- Имянитов Н.С., (1985), *Расчетное определение стерического характеристики лиганда, конические углы гидридов. Координационная химия*, т. I.
- Имянитов Н.С., (1987а), *Единый для координационной и органической химии подход к оценке стерических эффектов*, ЖОрХ, т. XXIII, в. 5.
- Имянитов Н.С., (1987б), *Единая система стерических констант. Конические углы и степени экранирования*, ЖОХ, т. 57, в. 10.
- Митрофанов С.Н., (1967), *Селективная флотация*, Москва, Изд. Наука.
- Nazarov Ju.P., (1988), *Mineralogiczne aspekty flotacji mineralów fosforowych i węglanowych. XXII krakowska konferencja naukowo-techniczna przeróbki kopalin*. AGH Kraków.
- Шубов Л.Я., (1984), *Флотационные методы обогащения*, Москва.
- Зуев В.В., (1986), *Минералогический справочник*, Москва.

Nazarov Ju.P., (1993), *Krystallochemiczne aspekty selektywności we flotacji niektórych mineralów typu soli*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 131-144 (ros.)

Tradycyjna krystallochemia nie może być zastosowana do analizy oddziaływań powierzchnia mineralna-оsrodek powierzchniowo czynny ze względu na różnice w budowie kryształów rzeczywistych i związków powierzchniowych. W artykule pokazano, że odpowiednia modyfikacja klasycznego podejścia krystalograficznego pozwala na ocenę ekranowania poszczególnych jonów w siatce krystalicznej. Daje to możliwość określenia przydatności we flotacji tworzących się związków powierzchniowych środek powierzchniowo czynny-kation siatki krystalicznej i wiele innych właściwości. Zastosowanie tradycyjnych i nowych ujęć pokazano na przykładzie barytu, fluorytu oraz kalcytu.

Nazarov Yu.P., (1993), Crystallochemical aspects of flotation of selected salt-type minerals, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 131-144 (Russian text)

Traditional crystal chemistry cannot be directly applied to analyze interactions between surface and surface active reagents. It was shown in the paper that a modification of the classical approach enables evaluation of the screening of ions in the crystal lattice. It also allows determination of the usefulness of the surface compounds in flotation as well as another properties. The application of the old and new approaches was demonstrated utilizing barite, fluorite, and calcite as examples.

Ivan FLOREK*, Ingrid MUROVA*

MODIFICATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF SIDERITE BY RADIATION PRETREATMENT WITH ACCELERATED ELECTRONS

Theoretical knowledge of ionization radiation of accelerated electrons was used as a basis for investigation of conditions of its use in modification of magnetic properties of siderite. Experiments confirmed the positive effect of irradiation with accelerated electrons on magnetic susceptibility of siderite, which showed a 20-fold increase. This change resulted from thermic decomposition of siderite and formation of new ferromagnetic phases on its surface. The magnitude of radiation dose and oxidation conditions of siderite are the decisive factors in this process.

1. INTRODUCTION

Modification of magnetic properties of useful minerals extends the possibilities of their processing by technologically and economically advantageous methods of magnetic separation. In the case of weak-magnetic minerals, which also include siderite, the approach mentioned improves their magnetic susceptibility to such a degree that economically most advantageous method of separation in a weak magnetic field can be used for their treatment. The process of modification of magnetic properties of minerals can be realized in several ways, the radiation pretreatment with accelerated electrons being one of the latest.

Minerals irradiated with accelerated electrons accumulate kinetic energy which is changed to heat. From the microstructural viewpoint, this process can be described as interactions of accelerated electrons with microparticles of the irradiated mineral which occur in the form of elastic and inelastic collisions or bremsstrahlung radiation.

Inelastic electron collisions lead to excitation of electrons of the irradiated mineral from their basic states to higher energetical levels or even pulling them out of the electron envelope, using in this way a considerable part of their energy. More frequent elastic collisions are manifested only by deflection of paths of accelerated electrons from the original direction of movement. Bremsstrahlung radiation is an outcome of deceleration of the motion of an accelerated electron as it passes close to an atom nucleus. While the energy of an inelastic collision of electrons changes to heat only gradually during the return of electrons to their original energetic levels, in case of elastic collisions and bremsstrahlung an immediate production of heat is observed. Practically all the energy of accelerated electrons adsorbed in the irradiated mineral is thus converted to heat. The only exception is the energy expended on possible changes of chemical bonds. Developed heat causes thermic decomposition of minerals leading to formation of new phases on their surfaces which frequently display better magnetic properties (Broz, 1975).

Radiation pretreatment of minerals with accelerated electrons for the purpose of modification of their magnetic properties has been verified experimentally mainly on chalcopyrite (Florek and Cerny, 1992) and indirectly technologically on siderite (Rostovcev et al. 1989) as well. This work summarizes additional information on conditions and results of siderite irradiation.

*Mining Institute of Slovak Academy of Sciences. Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia

2. THEORETICAL PART

Modification of magnetic properties of siderite by means of irradiation with accelerated electrons presupposes such temperature which gives rise to its thermic decomposition and the development of a phase having higher magnetic susceptibility. These conditions are fulfilled in the temperature range 400-600 °C in which the oxidation of siderite occurs at the access of air, according to chemical formulas



The mixture of maghemite, hematite and magnetite forms the product of oxidation of siderite under the above conditions. Lower temperatures give rise to Fe_2O_3 in the form of ferromagnetic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Increased temperatures and lengthened times of oxidation change cubic maghemite to hexagonal paramagnetic hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). (Broz, 1975). In order to modify magnetic properties of siderite it is, therefore, advantageous to heat it up quickly in the air up to 600 °C to obtain ferromagnetic products, magnetite according to formula (1) or maghemite according to formula (2). Reaching of these temperatures depends on the dose of accelerated electrons.

The following relationship may be used to determine the dose of accelerated electrons in Gy units

$$D = C \cdot \Delta T \quad (3)$$

where D - is the energy dose of accelerated electrons [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$],

C - specific heat of irradiated mineral [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],

ΔT - the temperature increase of the mineral due to irradiation [$^{\circ}\text{K}$].

In the case of siderite, with specific heat $807.57 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, the doses 306.88 Gy or 468.39 Gy are required according to (3) to attain the temperature increase to 400 °C or 600 °C, respectively. On the assumption that energy losses of electrons caused by their rebound, secondary emission of electrons, induced X-ray radiation or radiation of produced heat, do not exceed values provided in literature on the use of electron furnaces, the coefficient of energy utilization equal to 0,5 can be considered in the case of irradiation of siderite with accelerated electrons. If this is the case, the calculated energy doses of accelerated electrons should be doubled.

3. EXPERIMENTAL PART

Experiments with modification of magnetic properties by irradiation with accelerated electrons were conducted using siderite from the Rudnany deposit in East Slovakia, containing 43,57% Fe, of which Fe^{3+} amounted to only 0,46%. The grain size of its specimens corresponded to standard classes in the interval below 6 mm.

Samples were irradiated with accelerated electrons in a linear accelerator of the LINAC 4-1200 type, made by Tesia - Vakuova Technika, s.e. Prague. The energy range of accelerated electrons produced by this accelerator was 3,5-5 MeV, the medium current of the fast electron beam amounted to 300 μA , the medium output was up to 1,2 kW and the pulse duration 2,7 μs . The current intensity of the fast beam and the time were used to regulate the dose of accelerated

electrons during irradiation. Siderite was irradiated in the air in an open aluminium case and cooled to the room temperature under identical conditions.

An automatic apparatus Kappabridge KLY-2, manufactured by Geofyzika, s.e. Brno, was used to measure magnetic properties of siderite. This apparatus allows to determine volumetric and specific magnetic susceptibilities of granular paramagnetic materials in the range from 10^{-4} to 0.2 of SI units at a sensitivity $4 \cdot 10^{-4}$ SI of units.

The method of X-ray diffraction powder analysis employing the apparatus DRON 2.0, as well as chemical quantitative analyses were used to investigate the phase changes of irradiated samples of siderite.

4. DISCUSSION

Results of experiments on irradiation of siderite with accelerated electrons, presented partially in Table 1, confirmed the essential importance of the thermal effect, and of thermic decomposition resulting from this effect, on modification of magnetic properties of this mineral. Siderite irradiated with a high energy dose of accelerated electrons of 400 kGy, emitted during 10 min. at a low intensity of electron current in such a way that its temperature did not increase, showed no changes of magnetic susceptibility. Such changes occurred only at intensive irradiation of siderite with an identical dose which produced a thermic effect on its surface. This procedure, using current intensity of accelerated electrons $5.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ and increasing time of irradiation in the interval 80-140 s, was used to investigate the relationship between the magnetic susceptibility and the radiation dose (Table 1).

Table 1. Influence of irradiation with accelerated electrons on magnetic susceptibility of siderite

Radiation dose $10^3 \text{ Gy [J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{]}$	Volumetric magnetic susceptibility [10^{-6} SI units]		Index of growth
	before irradiation	after	
900	1135	1307	1.15
1200	1132	1624	1.43
1500	1133	1883	1.66
1800	1140	3316	2.90
2400	1136	21822	19.20

The exponential character of this relationship confirms the possibility of a significant increase of magnetic susceptibility, reaching values as high as 20-fold of the original value at a dose 2 400 kGy. The doses of accelerated electrons which provoked changes of magnetic susceptibility of siderite were 4-fold higher than their calculated values. This can be explained by the fact that the calculation did not take into account the important factors affecting the irradiation effect, such as penetration of radiation into a mineral and directional characteristics of the source. However, it is difficult to assess the effect of these factors, therefore the results of experiments can be used for the moment to determine the radiation dose with the highest possible accuracy.

X-ray diffraction analysis was used to evaluate the degree of thermic decomposition of irradiated siderite samples. Diffraction patterns of the original and irradiated samples of siderite, illustrated in Fig. 1, confirmed the presence of new phases after the irradiation. Diffraction lines

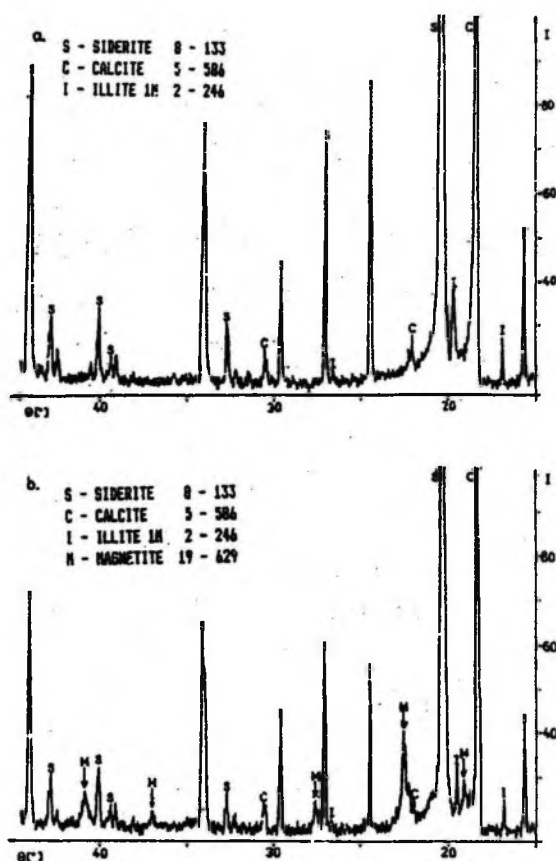


Fig.1 Diffractograms of siderite before (a) and after (b) the irradiation by accelerated electrons of the original sample (Fig. 1a)

identified not only siderite but also calcite and potassium aluminosilicate hydroxide - illite. The irradiated sample shows a decrease of the intensity of diffracted radiation in lines corresponding to siderite which suggests the decrease of its quantity (Fig. 1b). Simultaneously detected new diffraction lines indicate the presence of magnetite and maghemite, distinguishing of which poses some problems due to very close values of their interplanar spacing. The development of these phases confirms the fact that irradiation of siderite produces temperatures needed for its oxidation according to the relation (2). The absence of hematite, which develops when the temperature and time of thermic decomposition of siderite increases, suggests the high rate of irradiation process and subsequent oxidation. A course such as this is highly desirable from the viewpoint of magnetic properties of siderite because it gives rise to a maximal number of ferromagnetic phases.

The process of oxidation at irradiation of siderite with accelerated electrons takes place only on the surface of this mineral. The thickness of the newly developed ferromagnetic phase depends on the temperature produced by irradiation and on good access of air to individual siderite grains.

The calculation, confirmed by the experiment, showed that magnetic susceptibility of a siderite grain of spherical shape, 1 mm in diameter, increased by the factor of 20 when a ferromagnetic layer of maghemite and magnetite, $8 \cdot 10^{-3}$ mm thick, developed on its surface. Localization of the magnetic susceptibility changes of siderite as well as of additional minerals irradiated with accelerated electrons only to the surface layer is a characteristic feature of the process mentioned.

5. CONCLUSION

Irradiation of siderite with accelerated electrons allows us to increase substantially its magnetic susceptibility. This phenomenon is conditioned by thermic decomposition which arises at intensive irradiation of siderite with a sufficient energy dose of accelerated electrons at the access of air. A ferromagnetic layer, which can be produced by this process on the surface of siderite grains, improves magnetic properties of siderite to such a degree which allows its effective treatment in a weak magnetic field.

REFERENCES

- Broz L., (1975), *Theoretical foundations of iron production*, SNTL- Alfa, Praha, 1975, s. 60 (in Czech).
- Florek I., Cerny R., (1992), *Intensification of the magnetic separation of fine chalcopyrite ores by means of irradiation by electrons*. Proc. 1st Int. Conf. on Modern Process Mineralogy and Mineral Processing, International Academic Publishers, Beijing, China, 1992, s. 358-362.
- Rostovcev V.I., Vejgelt J.P., Mazurov J.T. et al., (1989), *Intensification of the magnetic separation of iron ores by use of radiation thermic process*. Proc. Conf. Theoretical and Practical Problems of Magnetic Separation of Mineral Raw Materials, DT CSVTS, Kosice, Slovakia, s. 162-167 (in Russian).

Florek I., Murova I., (1993), Modyfikacja magnetycznych własności syderytu szybkimi elektronami, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, s. 145-149 (English text)

Na podstawie wiedzy o właściwościach jonizacyjnych szybkich elektronów zbadano warunki ich użycia do modyfikacji właściwości magnetycznych syderytu. Badania wykazały korzystny wpływ napromieniowania szybkimi elektronami na podatność magnetyczną syderytu, która po napromieniowaniu wzrosła dwudziestokrotnie. Wzrost podatności magnetycznej zachodzi w wyniku termicznego rozkładu syderytu i tworzenia się nowych faz ferromagnetycznych na jego powierzchni. Wielkości dawki promieniowania i warunki utleniania syderytu są decydującymi czynnikami tego procesu.

Slobodanka MARINKOVIĆ*, Aleksandra KOSTIĆ-PULEK*, Rudolf TOMANEČ*,
Stevan DURJIC*, Mihovil LOGAR*

HYDROTHERMAL TREATMENT TIME EFFECT ON THE QUALITY OF ALPHA-HEMIHYDRATE FROM SELENITE

Hydrothermal treatment of selenite in concentrated either CaCl_2 or LiCl solutions requires a longer time than is necessary for complete inversion of selenite. For processes which occur in the solution (crystal formation from the solution and crystal growth in the solution), a longer hydrothermal treatment allows production of alpha-hemihydrate of a better quality (smaller specific surface area). It is possible to establish the optimum time of hydrothermal treatment—minimum time for the formation of the best quality product (smallest specific surface area).

1. INTRODUCTION

Thermal treatments of calcium-sulphate dihydrate by "dry method" and the inferior quality of its hemihydrate product, i.e. beta-form, and by "wet method" giving a superior alpha-form, have been known in literature (Fraunhofer, 1975; Butt, 1965; Singh, 1988; Fowler, 1968).

The "wet" techniques for production of alpha-hemihydrate include the hydrothermal treatment which consists of calcium-sulphate dihydrate boiling in concentrated salt or acid solutions at atmospheric pressure.

The "dry" thermal treatment of calcium-sulphate dihydrate is a simple technique, because it involves a single reaction in solid phase - inversion of dihydrate into hemihydrate.

Unlike the above, hydrothermal treatment is quite complex as it involves more than one process: dissolution of solid $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under the effect of electrolyte ions in the solution; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydration reaction and formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in solid phase; formation of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ crystals from the solution and $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ crystal growth in the solution.

The time of "dry" treatment is easy to define. The process not longer than the time necessary for inversion of all of the dihydrate into hemihydrate is economical, because a prolonged treatment has no effect on the product quality.

*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djusina 7,
11000 Belgrade, Yugoslavia

The question, what time should be allowed for a hydrothermal treatment, is a complex one. The time until the complete dihydrate inversion (its absence in solid phase) seems economical, but will it permit the formation of the best-quality α -hemihydrate, knowing that the reaction in solid phase is paralleled with processes in the solution (first of all the crystal growth)?

Our task was to study the problem and establish the optimum time of the hydrothermal treatment, i.e. the shortest time for production of the best α -hemihydrate (of smallest specific area). For this purpose we treated hydrothermally selenite in either CaCl_2 or LiCl solutions of 5M concentration until the complete selenite inversion (dihydrate disappearance from solid phase) and for different extended periods (5, 10, 20, 30, minutes). The time of complete selenite inversion (when the solid phase is without calcium-sulphate dihydrate) was determined using qualitative IR analysis. The products were analysed by qualitative IR analysis, DTA and X-ray analysis. Physical properties of the product were determined using microscopy (for crystal forms) and BET method (for specific surface areas).

2. EXPERIMENTAL

Natural selenite mineral of high purity (0.11% impurity) was used in the experiment. The procedure was the following:

1. Ten grams of selenite, size class 0.25-0.5 mm, was boiled in 30 cm^3 5M CaCl_2 (or LiCl) solutions (at atmospheric pressure) for different periods of time, successively extended by one minute (1 min., 2 min., 3 min., etc.).

2. IR spectra were recorded for solid samples (obtained as described in paragraph 1) and compared with IR spectra for $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ taken from reference literature (Nyquist, 1971; Gadsden, 1975; Bensted, 1968). This served to determine the time when solid samples had no more dihydrate but only hemihydrate, i.e. the time of complete selenite inversion.

3. Ten grams of selenite, size class 0.25-0.5 mm, was boiled in 30 cm^3 5M CaCl_2 or LiCl solutions in intervals 5, 10, 20, 30 minutes longer than that of complete selenite inversion (determined in paragraph 2).

4. The products obtained in 5M CaCl_2 and LiCl solutions within the time of complete selenite inversion, and products obtained as described in paragraph 3, were analysed by IR, DTA, and X-ray methods.

5. Physical properties of all the mentioned products were analysed under microscope (for crystal forms) and using BET method (for specific surface areas). The experiments were performed in a reactor with a constant rate of the magnetic stirrer (300 rpm). In each experiment, solid product was washed with boiling distilled water (until the reaction on Cl^- ions became negative) and dried in a dryer at 105°C before being analysed by the mentioned instrumental methods. Infrared absorption spectra were recorded by Perkin-Elmer spectrophotometer (type 397) in the range from 4000 to 400 cm^{-1} , using KBr pressed disc technique. For the X-ray analysis, Philips PW 1710 diffractometer was used. The angular range was $0-60^\circ$ (2θ), because the peaks of the highest intensities on diffractogram occurred within this range for calcium-sulphate hemihydrate; d-values, angle and peak intensity values were computer registered. The Chevenard Joimer instrument of type A.D.A.M.E.L. was used to obtain differential thermal analysis curves in the temperature range from room temperature to 350°C . Microscopical observations were carried out with an American Optical Stereoscopic ZOOM microscope. Specific surface area was determined by BET method using a Flowsorb II 2300 (Micrometrics) instrument.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The infrared spectra which were used in determining the time of complete selenite transformation are shown in the Figure 1. These are IR spectra of the products obtained by heating 10 g of selenite (0.25-0.5 mm) in 30 cm^3 5M CaCl_2 solution for 1, 2, 3, 4, and 5 minutes.

Typical peaks, labelled B for selenite and A for hemihydrate, in these spectra show the presence of selenite or hemihydrate in the products. The figure shows a low inversion of selenite into hemihydrate after one-minute heating. With an extension of time, the intensity of peaks due to the presence of hemihydrate (A) increases, and that of selenite (B) decreases. Complete inversion of selenite is achieved in five minutes. The time of complete selenite inversion in 5M LiCl solution was determined in the same way, and was four minutes.

Qualitative IR-analysis of all products (obtained for time intervals of 5, 10, 15, 25, and 35 minutes in CaCl_2 solution and for 4, 9, 14, 21, and 34 minutes in LiCl solution) indicated the same substance in chemical composition, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. IR-spectra of all these products had identical bands at about: 3615 cm^{-1} , 3560 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , $1160-1090\text{ cm}^{-1}$, 660 cm^{-1} , and 600 cm^{-1} , which according to

reference data (Nyquist, 1971; Gadsden, 1975; Bensted, 1968) corresponded to calcium-sulphate hemihydrate. X-ray diffraction data for products are given in Table 1.

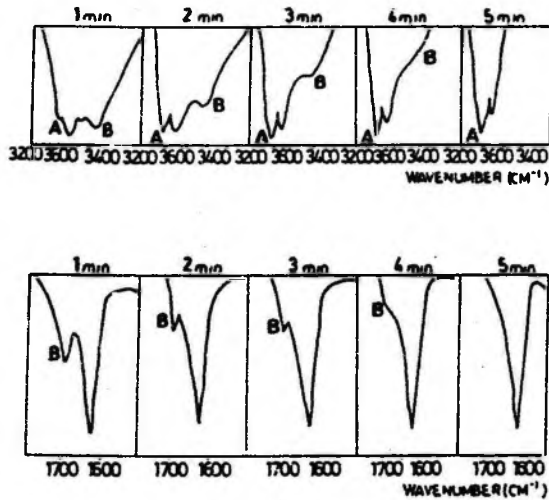


Fig. 1. IR spectra of samples prepared from selenite (0.25-0.5 mm) in 5M CaCl_2 solution, B: 3410 cm^{-1} and 1680 cm^{-1} ; A: 3615 cm^{-1}

For all ten products, as indicated by data in Table 1, peaks occur for d-values which approximate d-values given in literature (Combe, 1968) for $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Consequently, X-ray diffraction data verified the same substance of all ten products: calcium-sulfate hemihydrate.

Table 1. X-ray diffraction data for products

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (8)			Product 1		Product 2	
α (A°)	I/I ₀ (%)	hkl	α (A°)	I/I ₀ (%)	α (A°)	I/I ₀ (%)
6.0	70	101	5.9528	75.96	5.9788	80.33
3.469	55	301.002	3.4524	44.56	3.4616	42.11
3.006	100	400.202	2.9923	100.00	2.9967	100.00
			2.8010	6.86		
2.807	85	240.141	2.7938	6.09	2.8036	7.5
2.139	20	521.422	2.1332	6.22	2.1361	6.52
			1.8473	6.34		
1.847	55	442.143	1.8439	9.14	1.8462	9.85
1.6674	9	701.503	1.6639	6.47	1.6635	6.38

Table 1. (Continued)

Product 3		Product 4		Product 5		Product 6	
$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)
5.9748	75.63	5.9808	60.36	5.9588	78.29	5.9848	77.02
3.4576	45.28	3.4609	43.76	3.4517	41.47	3.4689	36.19
2.9977	100.00					3.4603	45.49
2.9879	45.63	2.9987	100.00	2.9926	100.00	3.0011	100.00
2.8019	6.52	2.8014	4.42	2.7963	8.44	2.8023	5.49
2.1361	7.5	2.1359	6.98	2.1325	7.27	2.1356	7.76
1.8459	9.03	1.8467	8.85	1.8445	10.03	1.8467	8.81
1.6649	7.22	1.6639	6.84	1.6632	6.85	1.6650	6.92

Product 7		Product 8		Product 9		Product 10	
$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)	$\alpha(A_0)$	I/I ₀ (%)
5.9934	79.17	5.9488	69.25	5.9794	89.09	5.9874	87.49
3.4696	42.97			3.4669	37.36		
3.4623	42.45	3.4517	42.34	3.4583	40.21	3.4649	37.70
3.0039	100.00	2.9923	100.00	3.0044	96.70		
2.9951	66.10	2.9855	67.84	2.9966	100.00	3.0015	100.00
2.8057	8.15	2.7942	3.48	2.8074	12.34	2.8062	10.56
2.1373	8.49	2.1323	5.91	2.1353	8.23	2.1361	6.59
1.8475	10.55			1.8475	13.39		
1.8422	4.44	1.8426	5.26	1.8417	6.02	1.8492	10.21
1.6664	7.27	1.6639	7.69	1.6657	6.33	1.6662	5.79

*Products 1, 2, 3, 4 and 5 are obtained for 5M CaCl₂ in time intervals: 5, 10, 15, 25 and 35 minutes. Products 6, 7, 8, 9 and 10 are obtained for 5M LiCl in time intervals: 4, 9, 14, 24 and 34 minutes.

Table 2 shows endothermal and exothermal peaks from the differential thermal analysis curves of products. DATA results indicate

Table 2. Differential thermal analysis data*

	Endothermal peak (°C)	Exothermal peak (°C)
Product 1	197	216
Product 2	197	217
Product 3	198	216
Product 4	202	219
Product 5	202	217
Product 6	198	217
Product 7	197	218
Product 8	199	219
Product 9	203	221
Product 10	201	220

*Product numbers are the same as in Table 1.

the endothermal and exothermal peaks of all differential thermal analysis curves approximately at 200°C and 220°C, respectively. According to reference data (Butt, 1965; Combe, 1968), these peaks are contained in the differential thermal analysis curve for α -hemihydrate, which means that all obtained products were α -CaSO₄·1/2H₂O (β -form has endothermal peak at 170-180°C and exothermal one at 320-360°C).

Physical properties (crystal form and specific surface area) of products are given in Table 3. The inferences based on data given in Table 3 are the following:

1. When the hydrothermal treatment for production of α -hemihydrate is the shortest, i.e. within the time required for complete inversion of selenite (experiments 1 and 6), the products include microcrystals and monocrystals, and are of the worst quality, or have large specific surface areas.

Table 3. Crystal forms and specific surface areas of products

No	Product obtained	Crystal form	Specific surface area (m ² /g)
1.	in 5M CaCl ₂ for 5 min (time of complete selenite inversion)	Microcrystal aggregates and small amount of needle-like monocrystals	1.2
2.	in 5M CaCl ₂ for 10 min	microcrystal aggregates and needle-like monocrystals	0.7
3.	in 5M CaCl ₂ for 15 min	needle-like monocrystals	0.6
4.	in 5M CaCl ₂ for 25 min	needle-like monocrystals	0.6
5.	in 5M CaCl ₂ for 35 min	needle-like monocrystals	0.6
6.	in 5M LiCl for 4 min (time of complete selenite inversion)	microcrystal aggregates and needle-like monocrystals	0.8
7.	in 5M LiCl for 9 min	small amount of microcrystal aggregates and needle-like monocrystals	0.4
8.	in 5M LiCl for 14 min	needle-like monocrystals	0.3
9.	in 5M LiCl for 24 min	needle-like monocrystals	0.3
10.	in 5M LiCl for 34 min	needle-like monocrystals	0.3

2. At an extended time of hydrothermal treatment (experiments 2-5 and 7-10), conditions are provided for microcrystal growth in the solution, with the result of a reduced amount of microcrystals, increased monocrystals, until only monocrystals are contained. The

decrease in microcrystals and increase in monocrystals are accompanied by a reduction in their specific surface areas.

3. After some time of hydrothermal treatment (10 min. longer than that necessary for complete selenite inversion, experiments 3 and 8), the highest reduction of specific surface area is attained (2 times in 5M CaCl_2 ; and 2.7 times in 5M LiCl); further extension of time has no effect on the specific surface area reduction (experiments 4, 5, 9 and 10). This time is the optimum time of hydrothermal treatment for α -hemihydrate production from selenite.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was financed by the Science Foundation of Serbia.

REFERENCES

- Bensted J., Prakash S., (1968), *Investigation of the Calcium Sulphate-Water System by Infrared Spectroscopy*, *Nature*, **219**, 60.
- Butt Yu.M., Okorokov S.D., Sychev M.M. and Timashev V.V., (1965), *Technology of binding substances*, *Izd. Visshaya Shkol.*, Moskva, p. 26, 27, 28 and 29 (in Russian).
- Combe E.C., Smith D.C., (1968), *Studies on the Preparation of Calcium Sulphate Hemihydrate by an Autoclave Process*, *J. Appl., Chem.*, **18**, 307.
- Fowler A., Howell H.G., Schiller K.K., (1968), *The Dihydrate-Hemihydrate Transformation in Gypsum*, *J. Appl. Chem.*, **18**, 366.
- Fraunhofer J.A. von, (1975), *Scientific Aspects of Dental Materials*, Butterworth, London and Boston, p. 402, 403.
- Gadsden J.A., (1975), *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*, London, Butterworth Publ. Co., Ltd., p. 101 and 102.
- National Bureau Standards (U.S.) Monogr. 25, 18, 22 (1981).
- Nyquist R.A., Kagel R.O., (1971), *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, New York and London, Academic Press, p. 121.
- Singh M., M. Rai, (1988), *Autoclaved Gypsum Plaster from Selenite and By-product Phosphogypsum*, *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, **43**, 1.

Marinkovic S., Kostic-Pulek A., Tomanec R., Duric S., Logar M., (1993), Wplyw czasu hydrotermalnej obróbki selenitu na jakosc powstajacego α -pohydratu, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, **27**, 151-157 (English text)

Hydrotermalna obróbka selenitu w stężonych roztworach CaCl_2 i LiCl dla otrzymania α -pohydratu wymaga dluzszego czasu niz w procesie calkowitej przemiany selenitu. Dłuższy czas obróbki hydrotermalnej pozwala na powstawanie α -pohydratu o lepszej jakosci, gdyz tworzą się kryształy o mniejszym rozwinięciu powierzchni. Możliwe jest ustalenie optymalnego czasu obróbki hydrotermalnej, odpowiadajacego minimalnemu czasowi tworzenia produktu o niewielkim rozwinięciu powierzchni.

Jerzy KOWALCZYK*

OPTIMALIZACJA TEMPERATURY PROCESU KWAŚNEGO ŁUGOWANIA FOSFOGIPSÓW POAPATYTOWYCH

Przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury na proces kwaśnego ługowania fosfogipsów poapatytowych: dwuwodnych i półwodnego. Wydajność procesu ługowania fosforanów i lantanowców z fosfogipsu półwodnego wzrasta z obniżaniem temperatury w zakresie od 25° do 0°C, a dla fosfogipsów dwuwodnych praktycznie nie zależy od temperatury w zakresie od 0 do 60 °C

W Polsce apatyty przetwarzane są na kwas fosforowy w zakładach chemicznych w Policach i Wizowie. Powstający w tym procesie odpad, tzw. fosfogips poapatytowy, jest uwodnionym siarczanem wapnia zawierającym domieszki (kwasy siarkowy i fosforowy, siarczany i fosforany lantanowców) uniemożliwiające jego bezpośrednie wykorzystanie do produkcji gipsu budowlanego (Osiecka, 1980; Jarosiński, 1988; Kijkowska, 1988).

Ze względu na różne technologie przeróbki apatytów stosowane w WKF Police i ZCh Wizów, odpadowe fosfogipsy różnią się od siebie dość znacznie składem fizycznym i chemicznym (tabela 1).

Składowany na hałdzie w Wizowie półwodny siarczan wapnia, pod wpływem zawartej w nim wilgoci i opadów atmosferycznych, uwadnia się stopniowo do dwuwodzianu. Hałdy w Wizowie i Policach są uciążliwe ekologicznie i wielokrotnie podejmowano próby ich utylizacji (Osiecka, 1980; Kijkowska, 1988; Jarosiński, 1989). Niski stopień jednorazowego wyługowania najszkodliwszych domieszek (lantanowców i fosforanów) powodował konieczność dalszego doczyszczania, wstępnie wyługowanego kwasem siarkowym, fosfogipsu (Kijkowska, 1988; Jarosiński, 1989), co znacznie zwiększyło koszt jego utylizacji. Aby wyługowany fosfogips poapatytowy można bezpośrednio zastosować do produkcji gipsu wiążącego, zawartość fosforanów powinna wynosić poniżej 0,1%, a zawartość lantanowców być możliwie minimalna (Osiecka, 1980; Kijkowska, 1989). Celem tej pracy było określenie wpływu temperatury procesu kwaśnego ługowania fosfogipsów poapatytowych (różnego pochodzenia) na wielkość wyługowania fosforanów i lantanowców.

1. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Fosfogips poapatytowy pobrano z taśmociągów wytwórni kwasu fosforowego w Policach i Wizowie oraz z hałdy fosfogipsu w ZCh Wizów. Próbkę fosfogipsu ługowano 10% kwasem siarkowym, wszystkie parametry procesu, z wyjątkiem temperatury, były niezmiennie (np. stosunek fazy ciekłej do fazy stałej 4 do 1, szybkość mieszania itd.). Temperaturę utrzymywano na stałym poziomie umieszczając naczynie reakcyjne w termostacie. W trakcie procesu ługowania fosfogipsu pobierano próbki pulpy i znanymi metodami (Kowalczyk, 1988), oznaczono w fazie stałej zawartość wody hydratacyjnej, fosforanów i lantanowców. Wyługowanie fosforanów i lantanowców wzrastało, aż do osiągnięcia wielkości maksymalnej, zależnej od temperatury procesu i rodzaju użytego fosfogipsu. Dane te przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

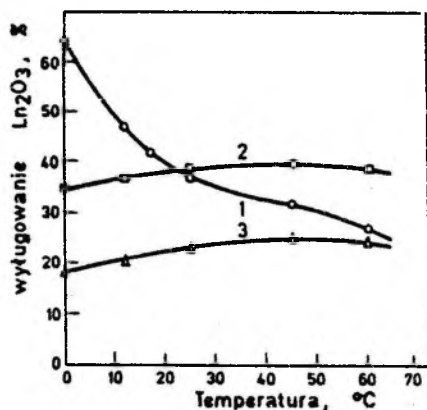
*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Politechnika
Wrocławska, 50-370 Wrocław. Wyb. Wyspiańskiego 27

Tabela 1. Skład (%) fosfogipsu poapatytowego
Composition (%) of apatite phosphogypsum

Producent	Rodzaj	CaSO ₄	H ₂ O	P ₂ O ₅	Ln ₂ O ₃	Woda (wilgoć)
ZCh Wizów	półwodzian	68	7,5	1,1	0,5	20
ZCh Wizów	dwuwodzian	70	19,2	1,1	0,5	6
WKF Police	dwuwodzian	58	20,2	0,4	0,2	20

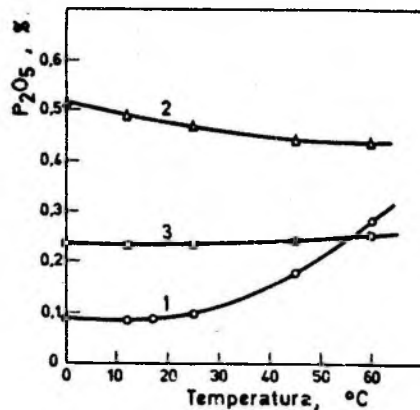
2. WPŁYW TEMPERATURY NA WYŁUGOWANIE LANTANOWCÓW

Na rysunku 1 przedstawiono przebiegi zależności maksymalnego wylugowania lantanowców, z trzech rodzajów fosfogipsu poapatytowego, od temperatury procesu. W zbadanym zakresie temperatur, 0 °C - 60 °C, stopień ekstrakcji lantanowców z dwuwodnych fosfogipsów (z WKF Police i z hałdy ZCh Wizów) zwiększa się nieznacznie ze wzrostem temperatury procesu lugowania dla stosowanego 10% roztworu kwasu siarkowego.



Rys. 1. Wylugowanie lantanowców 10% kwasem siarkowym z fosfogipsu poapatytowego w zależności od temperatury: 1 - półwodzian (ZCh Wizów), 2 - dwuwodzian (ZCh Wizów), 3 - dwuwodzian (WKF - Police)

Fig. 1. Lanthanide leaching from apatite phosphogypsums by 10% sulphuric acid solution versus temperature: 1 - hemihydrate (ZCh Wizów), 2 - dihydrate (ZCh Wizów), 3 - dihydrate (WKF Police)



Rys. 2. Zawartość fosforanów w fosfogipsie poapatytowym wylugowanym 10% roztworem kwasu siarkowego w zależności od temperatury: 1 - półwodzian (ZCh Wizów), 2 - dwuwodzian (ZCh Wizów), 3 - dwuwodzian (WKF Police)

Fig. 2. Phosphate contents in apatite phosphogypsum leached by 10% sulphuric acid solution versus temperature: 1 - hemihydrate (ZCh Wizów), 2 - dihydrate (ZCh Wizów), 3 - dihydrate (WKF Police)

Zdecydowanie inna jest zależność maksymalnego wylugowania lantanowców z fosfogipsu półwodnego (z ZCh Wizów) od temperatury procesu ługowania. Efektywność procesu ługowania wzrasta wraz z obniżeniem temperatury (szczególnie poniżej 25 °C) i dla 0°C osiąga około 70%. Takiej wartości wylugowania nie udawało się nigdy dotąd osiągnąć (Kijkowska, 1988; Kijkowska, 1989) dla temperatur wyższych, nawet po dwukrotnym ługowaniu (świeżymi porcjami kwasu ługującego) lub w znacznym nadmiarze fazy ciekłej.

3. WPŁYW TEMPERATURY NA WYLUGOWANIE FOSFORANÓW

Na rysunku 2 przedstawiono przebiegi zależności maksymalnego wylugowania fosforanów z trzech rodzajów fosfogipsu poapatytowego od temperatury procesu. W zbadanym zakresie temperatur, od 0 °C do 60 °C, w wylugowanych 10% kwasem siarkowym dwuwodnych fosfogipsach (z WKF Police i ZCh Wizów) zawartość fosforanów jest stosunkowo duża, powyżej 0,2% P₂O₅, i wylugowanie ich jest prawie niezależne od temperatury procesu.

Zdecydowanie lepsze wylugowanie fosforanów uzyskuje się przy ługowaniu półwodnego fosfogipsu poapatytowego (z ZCh Wizów). W zbadanym zakresie temperatur (0 °C - 60 °C), w temperaturze ługowania od 0 °C do około 25 °C zawartość fosforanów w wylugowanym materiale jest mniejsza niż 0,1% P₂O₅, w temperaturze wyższej zawartość zwiększała się z temperaturą. W wykonanych badaniach ługowania fosforanów z fosfogipsu poapatytowego tylko w przypadku ługowania fosfogipsu półwodnego udało się otrzymać oczyszczony fosfogips o zawartości P₂O₅ poniżej 0,1%.

4. PODSUMOWANIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedstawione wyniki procesu ługowania fosfogipsów poapatytowych 10% roztworem kwasu siarkowego wskazują na zdecydowanie różny wpływ temperatury na ługowanie domieszek (fosforanów i lantanowców) z półwodnego lub dwuwodnego siarczanu wapnia. Efektywność wylugowania domieszek w zbadanym zakresie temperatur wzrasta nieznacznie z temperaturą ługowania dwuwodnego fosfogipsu poapatytowego. Jest to zgodne z wynikami innych prac nad ługowaniem fosfogipsu (Kijkowska, 1988; Kijkowska, 1989; Jarosiński, 1989). Sprawność procesu ługowania lantanowców nie jest duża, od 25 do 40% (wyższa w przypadku ługowania fosfogipsu z ZCh Wizów). Podobnie niewielkie jest również wylugowanie fosforanów. Niezależnie od stosowanej temperatury kwaśnego ługowania nie uzyskano oczyszczenia dwuwodnego fosfogipsu poapatytowego od fosforanów do poziomu poniżej 0,1% P₂O₅, wartości warunkującej (Kijkowska, 1988) jego dalszą bezpośrednią utylizację.

W przypadku fosfogipsu półwodnego (pobieranego bezpośrednio z ciągu technologicznego ZCh Wizów) wyniki ługowania są zdecydowanie inne. Sprawność procesu ługowania domieszek jest tym większa, im niższa jest temperatura ługowania takiego fosfogipsu 10% roztworem kwasu siarkowego. Najwyższy stopień wylugowania lantanowców, ponad 65%, uzyskano w temperaturze 0 °C i był on prawie dwukrotnie wyższy niż przy ługowaniu dwuwodnego fosfogipsu z ZCh Wizów w temperaturze 25 °C.

Zawartość fosforanów w wylugowanej roztworem kwasu siarkowego i przemytej wodą fazie stałej obniżono do poziomu poniżej 0,1% P₂O₅, co umożliwia jej bezpośrednie wykorzystanie do produkcji gipsu budowlanego (Osiecka, 1980).

W trakcie ługowania półwodnego fosfogipsu zachodzi przemiana fazowa półwodnego siarczanu wapnia w dwuwodny siarczan wapnia (gips). Przemiany strukturalne są wynikiem procesu rozpuszczenia półwodzianu w roztworze ługującym oraz krystalizacji dwuwodnego siarczanu wapnia. Następuje jednocześnie oczyszczenie krystalizującego materiału z domieszek.

Lepszej efektywności procesu oczyszczania materiału stałego sprzyja kwasowość roztworu, zapewniająca rozpuszczalność fosforanów lantanowców, a niska temperatura zwiększa rozpuszczalność półwodnego siarczanu wapnia i siarczanów lantanowców w roztworze lęgującym (Brzyska, 1987).

Ługowanie dwuwodnego fosfogipsu poapatytowego, to rozpuszczanie fosforanów lantanowców znajdujących się na granicach ziarn gipsu lub blisko ich powierzchni. Nie towarzyszy temu procesowi żadna przemiana fazowa, co uniemożliwia wylugowanie domieszek zawartych w głębszych obszarach dwuwodnego siarczanu wapnia.

Tylko półwodny fosfogips poapatytowy może być oczyszczony z większości domieszek (fosforanów, lantanowców) na drodze jego kwaśnego ługowania roztworem kwasu siarkowego w temperaturze bliskiej 0 °C w stopniu umożliwiającym jego dalszą bezpośrednią przeróbkę na gips budowlany.

LITERATURA

- Brzyska W., (1987), *Lantanowce i aktynowce*, WNT, Warszawa.
- Jarosiński A., i in., (1988), *Zastosowanie fosfogipsowych odpadów poekstrakcyjnych do produkcji prefabrykowanych elementów gipsowych*, Politechnika Krakowska, Monografia 74, s. 135-144.
- Jarosinski A. i in., (1989), *Utilization of Kola phosphogypsum after rare earth recovery*, Phosphorus & Potassium, No 164, s. 24-28.
- Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., (1988), *Izolowanie pierwiastków ziem rzadkich z fosfogipsu - produktu odpadowego w technologii kwasu fosforowego produkowanego z koncentratu Kola*, Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej, v. 119 (Nr 958), s. 295-31.
- 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.
- Osiecka E., (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*, Arkady, Warszawa.
- Kowalczyk J., (1993), The optimization of temperature in acidic leaching of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 27, 159-162 (Polish text)**

The effect of temperature on the acidic leaching of apatite phosphogypsum existing in the dihydrate or hemihydrate form was discussed. The efficiency of the leaching of phosphates and lanthanides from the hemihydrate phosphogypsum increases as the the temperature decreases from 25 C to 0°C, while for dihydrates is practically independent of temperature in the 0 C to 60 °C range.

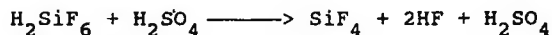
Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Marek MAIK*

UTYLIZACJA KRZEMIONKI ODPADOWEJ Z PRODUKCJI KWASU FLUOROWODOROWEGO

Przedstawiono sposób utylizacji odpadowych krzemionek z produkcji kwasu fluorowodorowego. Podano sposoby oczyszczania krzemionek z zanieczyszczeń związkami fluorowymi. Przytoczono wyniki badań nad zastosowaniem odpadowych krzemionek pofluorowych jako napełniaczy mieszanek kauczukowych i elastomerów uretanowych. Powierzchnię oczyszczonej krzemionki modyfikowano za pomocą metanolowych roztworów różnych silanolowych związków proadhezyjnych oraz roztworów tytanianowych związków proadhezyjnych w czterochlorku węgla. Zbadano wpływ rodzaju modyfikatora i jego ilości na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 i elastomerów uretanowych.

1. WSTĘP

Wykorzystanie we właściwy sposób odpadowych krzemionek z produkcji związków fluorowych jest, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, poważnym problemem. Znaczne ilości krzemionek powstają podczas produkcji przemysłowej fluorku glinu i kwasu fluorowodorowego. Krzemionki te różnią się, zwłaszcza pod względem mikrostruktury, zanieczyszczenia i rozwinięcia powierzchni zewnętrznej (Krysztafkiewicz i in., 1981; 1988). Szczególne zastosowanie mogą znaleźć krzemionki odpadowe, wytrącające się w trakcie produkcji fluorowodoru (Krysztafkiewicz i in., 1990). W Poznańskich Zakładach Chemicznych im. R. Maya w Luboniu kwas fluorowodorowy otrzymuje się z kwasu fluorokrzemowego w reakcji z kwasem siarkowym stężonym (ok. 95%):



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

Mieszaninę $\text{HF-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ rozdziela się różnymi sposobami, takimi jak: destylacja lub odpędzanie HF za pomocą węglowodorów. Zawierający HF poreakcyjny H_2SO_4 jest zwracany do rozkładu kwasu fluorokrzemowego. Odfiltrowana z układu reakcyjnego krzemionka jest stosunkowo uciążliwym odpadem zawierającym, oprócz stałej substancji, znaczne ilości wody (nawet do 70%). Odciek ze zwałowanej krzemionki odpadowej oraz wody pochodzące z wymywania hałd opadami atmosferycznymi mogą powodować poważne niebezpieczeństwo zatrucia wód otwartych (obecność fluorków). Z tych względów prowadzone są badania nad utylizacją krzemionki po fluorowej, przy czym możliwe są tu różne kierunki wykorzystania tych odpadów: przerób odpadowych krzemionek na roztwory metakrzemianu sodowego lub potasowego (tzw. szkła wodne), Na_2SiO_3 lub K_2SiO_3 o różnych modułach (Krysztafkiewicz i in., 1979; Czermiezow i in., 1961; Szmidt i in., 1960; Krysztafkiewicz, 1984); otrzymywanie krzemionki aktywnej jako medium filtracyjnego dla przemysłu farmaceutycznego, spożywczego i innych (Waren, 1971); produkcja średnio aktywnych napełniaczy dla polimerów lub nośników do preparatyki mas katalitycznych (Krysztafkiewicz, 1987); uzyskanie z krzemionki po fluorowej z dodatkiem gipsu zastępczych materiałów budowlanych; zastosowanie odpadowych krzemionek w pastach polerskich i kosmetycznych.

Warunkiem podstawowym dalszego zastosowania odpadowej krzemionki jest jej oczyszczenie, tzn. usunięcie zaokludowanych na jej powierzchni związków fluoru. Szczególnie jest to istotne w przypadku zastosowania krzemionek odpadowych w charakterze napełniaczy elastomerów.

Poszukiwanie źródeł uzysku dobrze zdyspergowanego napełniacza krzemionkowego jest bardzo istotne, ponieważ na rynku krajowym dotkliwie odczuwa się brak tego typu napełniaczy (Firlus i in., 1973). Obecnie w Polsce produkowany jest tylko jeden napełniacz krzemionkowy pod nazwą Arsil (Firlus i in., 1973; Firlus i in., 1971). Otrzymywany jest w skomplikowanym procesie strącania z roztworów metakrzemianu sodowego za pomocą kwasu siarkowego, jest zdyspergowaną krzemionką aktywną.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Krzemionki odpadowe pobierano z Poznańskich Zakładów Chemicznych im. dr. R. Maya w Luboniu bezpośrednio z produkcji kwasu fluorowodorowego. Do modyfikacji powierzchni krzemionki stosowano następujące związki proadhezyjne z grupy "silane coupling agents" (firmy Union Carbide): A-172 winylo-tri (β -metoksyetoksy)silan, A-189 γ -merkaptopropylotri-metoksysilan, A-1893 β -merkptoetylotrietoksysilan, A-1100 γ -amino-propylotrietoksysilan, A-1120 N- β -(aminoetylo)- γ

-aminopropylotri-metoksylsilan, A-151 winylotrietoksylsilan, A-174 γ -metakryloksy-propylotrimetoksylsilan, A-187 γ -glicydoksypropylotrimetoksylsilan, KR-TTS tytanian izopropylu, triizostearoilu. W celach porównawczych zastosowano w badaniach również krzemionki C-5 (Krysztafkiewicz, 1988), KS-300 (prod. Hoesch, Niemcy), Arsil (Firlus, 1973) oraz krzemionkę pirogeną Aerosil (prod. Degussa, Niemcy).

2.2. Metodyka badań

Przed zastosowaniem krzemionek odpadowych, powstających podczas produkcji kwasu fluorowodorowego w przetwórstwie elastomerów poddano, oczyszczano je z zanieczyszczeń poprodukcyjnych (szczególnie HF i H_2SiF_6). Ponieważ zarówno kwas fluorowodorowy, jak i fluorokrzmiany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, zanieczyszczenia te usuwano za pomocą przemywania gorącą wodą. W tym celu na odpadową krzemionkę na filtrze działano gorącą wodą, a następnie suszono w temperaturze $105^\circ C$. Roztwory wodne, powstające po przemywaniu krzemionki, zawierające rozpuszczone związki fluoru (głównie fluorki i fluorokrzmiany), przepuszczano przez złożę zawierające tlenek wapniowy. Odfluorowaną w ten sposób wodę ponownie zwracano do procesu oczyszczania krzemionki surowej.

W badanych krzemionkach, po odwirowaniu i suszeniu, oznaczano zawartość wilgoci, krzemionki, fluoru, glinu, wapnia, magnezu i żelaza (Krysztafkiewicz i in., 1979). Powierzchnię właściwą krzemionek odpadowych oznaczano porównawczą metodą chromatograficzną (Paryjczak, 1975). Wielkość cząstek badano techniką mikroskopii elektronowej prześwietleniowej, pośrednią metodą jednostopniowej repliki (Bradley, 1954) pod mikroskopem elektronowym JEM-7A (Japonia). Stopień białości oznaczano za pomocą leukometru firmy Zeiss (Niemcy). Pozostałe parametry fizykochemiczne (gęstości nasypowe i chłonności wody oraz ftalanu dibutyłu) oznaczano według ogólnie przyjętych metod badawczych dla napełniaczy wzmacniających układy polimerowe.

Powierzchnię krzemionek modyfikowano za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. W przypadku silanów modyfikację prowadzono z roztworów metanol-woda (4:1), tytanian natomiast rozpuszczano w czterochlorku węgla. Modyfikację prowadzono w urządzeniu składającym się z zamkniętego i wprawionego w ruch zbiornika w kształcie litery "v" z umieszczonym w jego wnętrzu dozownikiem roztworu modyfikującego i mieszadłem (Domka i in., 1982; Domka i in., 1983). Do modyfikacji odpadowej krzemionki używano roztworów zawierających od 0,5 do 3,0 cz. wag. substancji modyfikującej na 100 cz. wag. napełniacza.

Aby sprawdzić jakość otrzymanych modyfikowanych krzemionek, wykonywano badania kalorymetryczne w celu zmierzenia ciepła zwilżania powierzchni tych krzemionek wodą (ciecz polarna) lub benzenem (ciecz niepolarna) kalorymetrem różnicowym typu KRM (Zielenkiewicz i in., 1966). Obliczano również stopnie hydrofobizacji (N) powierzchni modyfikowanych krzemionek ze wzoru

$$N = 100 \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} (\%),$$

gdzie: $(H_i^B)_m$ - ciepło zwilżania powierzchni modyfikowanej krzemionki benzenem,

$(H_i^B)_n$ - ciepło zwilżania powierzchni niemodyfikowanej krzemionki benzenem.

Niemodyfikowane i modyfikowane krzemionki odpadowe testowano w mieszankach kauczukowych. W tym celu użyto kauczuku butadienowostyrenowego Ker 1500 (prod. Zakładów Chemicznych Oświęcim). Skład mieszanki był następujący (w cz. wag.): Ker 1500 (100); tlenek cynkowy (3); kwas stearynowy (2); krzemionka odpadowa (50); przyspieszacz DM (2,2); przyspieszacz M (1,4); siarka (2). Wulkanizację prowadzono w prasie hydraulicznej z ogrzewaniem parowym w temperaturze 143°C pod ciśnieniem w cylindrze prasy 150 atm. Czas wulkanizacji wynosił 20-40 min.

W dalszej kolejności badano wpływ śladowych ilości związków fluoru zawartych w krzemionkach odpadowych na procesy starzeniowe gumy. Badania polegały na porównaniu właściwości mechanicznych próbek gumy bezpośrednio po wulkanizacji z analogicznymi parametrami po starzeniu w następujących warunkach: temperatura 50°C , 100°C ; czas 144 h, 72 h. Badania prowadzono w termostatowanej suszarce, zapewniającej ciągły przepływ powietrza o określonej temperaturze.

Wykonano również badania aplikacyjne krzemionek w kauczuku w skali technicznej. Krzemionkę odpadową wprowadzono do kauczuku naturalnego, skład tej mieszanki był następujący: kauczuk naturalny RSS I (100); tlenek cynku (5); krzemionka (58,60); Polnox R (1); przyspieszacz DM (0,80); przyspieszacz D (1,20); stearyna (3); siarka (2,5). W celach porównawczych sporządzono powyższą mieszankę z użyciem jako napełniacza: krzemionki C-5, KS-300 oraz Arsilu. Optimum wulkanizacji kauczuku naturalnego określano reometrem oscylującym Monsanto.

Wybrane krzemionki odpadowe (głównie modyfikowane aminosilanami) użyto jako napełniaczy poliuretanów. Do syntezy poliuretanów stosowano diizocyanian toluilenu (Izocyn T-80, prod. "Zachem" Bydgoszcz,

zawartość grup izocyjanianowych 42%), glikol polioksypropylenowy (Rokopol 2002, prod. Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego "Rokita", Brzeg Dolny, średnia masa cząsteczkowa 2000) oraz triol polioksypropylenowy (Rokopol 330, prod. Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego "Rokita", Brzeg Dolny, średnia masa cząsteczkowa 3600). Katalizatorem syntezy był oleinian fenylortęci (Bayer, RFN) (Krysztafkiewicz i in., 1992).

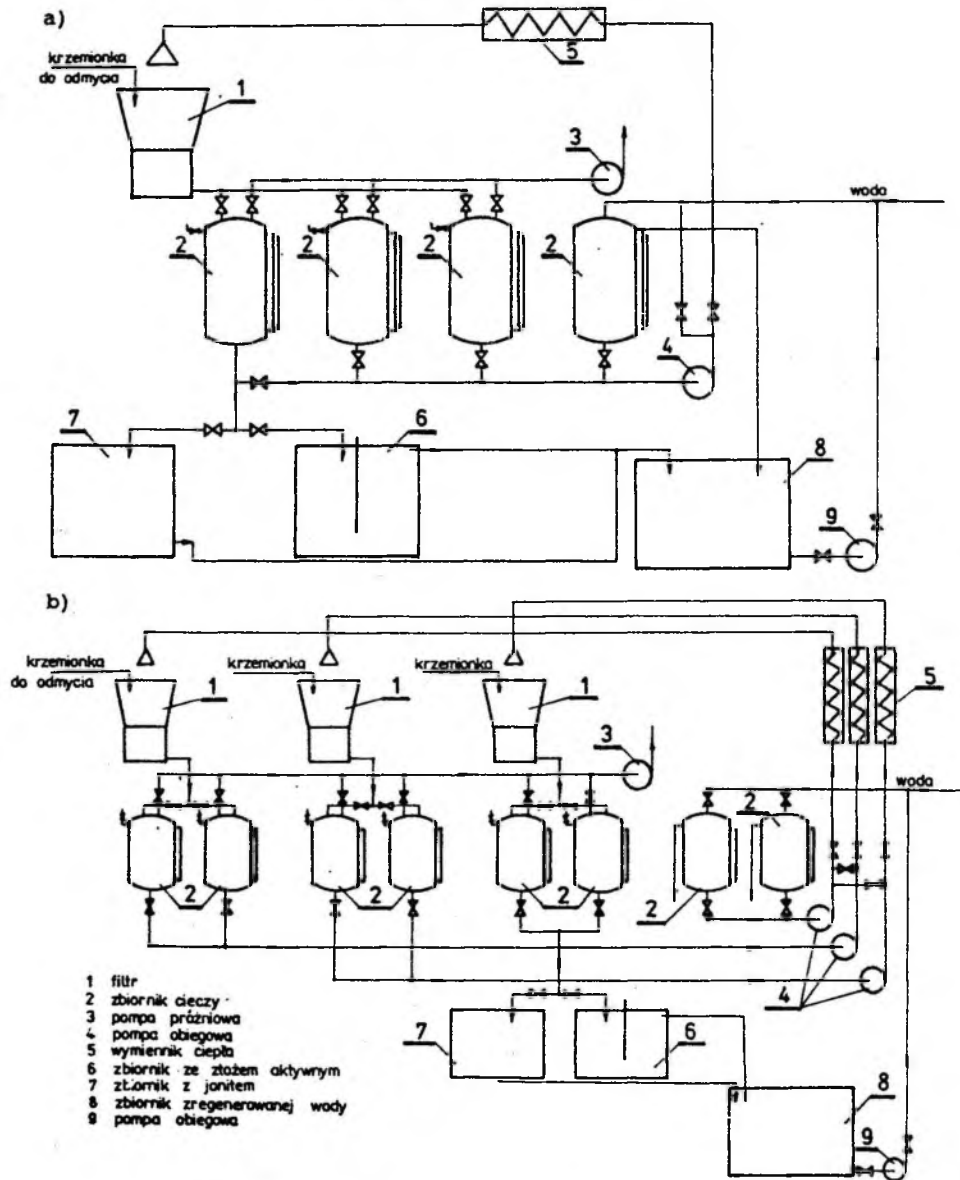
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunku 1 przedstawiono schematy instalacji do oczyszczania krzemionki odpadowej. Według pierwszej wersji (rys. 1a) surowa krzemionkę, bezpośrednio z produkcji kwasu fluorowodorowego, podaje się na filtr, gdzie periodicznie przemywa się ją gorącą wodą o temperaturze ~ 80 °C. Rozpuszczalne w wodzie fluorki wypłukuje się w nadmiarze wody. W celu oszczędności w zużyciu wody podaje się ją porcjami i po przemyciu kieruje do szeregowo umieszczonych zbiorników cieczy. Przez odpowiednią regulację zaworami, za pomocą pompy obiegowej - ze zbiorników podaje się wodę o różnym stopniu nasycenia związkami fluoru z przemycia poprzednich partii krzemionek na filtrze. Wodę o największym stopniu nasycenia związkami fluoru, po kolejnym przemyciu świeżo podanej krzemionki na filtr, przekazuje się na instalację usuwającą rozpuszczone w niej fluorki. Wodę można oczyszczać dwoma sposobami.

W pierwszej wersji, na odpowiednio spreparowanym złożu aktywnym zawierającym tlenek wapniowy lub, w przypadku małych stężeń fluorków, na złożu aniono-wymiennym. W ten sposób zamyka się praktycznie obieg wody w układzie. Zregenerowaną wodę, poprzez zbiornik pośredni, pompę i wymiennik ciepła, kieruje się na filtr do przemyciania kolejnych porcji krzemionki odpadowej.

Według drugiej wersji (rys. 1b), wmywanie fluorków prowadzi się w podobnych warunkach w gorącej wodzie, z tą różnicą, że stosuje się baterię szeregowo ustawionych filtrów próżniowych do oczyszczania krzemionki odpadowej. Filtry pracują na zasadzie kaskady, tak że w ostatnim filtrze woda po pierwszym przemyciu placka filtracyjnego jest maksymalnie nasycona związkami fluoru i kierowana na instalację regeneracyjną. Instalacja regeneracyjna może pracować w dwóch systemach, jak w metodzie pierwszej.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego krzemionek bezpośrednio z produkcji HF i po oczyszczeniu gorącą wodą na filtrach według dwóch wersji oczyszczania. W tabeli 2 natomiast podano wyniki oznaczeń podstawowych parametrów fizykochemicznych oczyszczonych, wysuszonych krzemionek pofluorowych.



Rys. 1. Schemat instalacji do oczyszczania krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego: a) wersja pierwsza - z zastosowaniem pojedynczego filtru do przemywania krzemionek gorącą wodą, b) wersja druga - z zastosowaniem baterii filtrów ustawionych szeregowo

Fig. 1. Installation for purification of silica waste from hydrofluoric acid production: a) version I - adaptation of single filter to purification of silica in hot water, b) version II - adaptation of battery of filters of connected in series

Tabela 1. Skład chemiczny odpadowych krzemionek pofluorowych surowych i po oczyszczeniu na filtrach
 Chemical composition of waste silicas directly after production and following purification on the filter press

Skład % wag.	Krzemionka surowa bezpośrednio z produkcji HF	Krzemionka po filtracji (wariant I)	Krzemionka po filtracji (wariant II)
SiO ₂	57,8	88,2	88,5
wilgoć	30,7	3,4	3,5
Al ₂ O ₃	1,2	0,2-0,3	0,2
F ⁻	1,6	0,1-0,2	0,1
CaO	0,18	0,02	0,01
MgO	0,05	0,02	0,01
Fe ⁺²			
Fe ⁺³	0,21	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,12	0,01	0,01

Własności fizykochemiczne krzemionek odpadowych, które przemywano wodą, niezależnie od wariantu filtracji są prawie identyczne. W dalszych badaniach nad powierzchnią modyfikacją stosowano krzemionkę odpadową przemywaną na baterii filtrów wg wariantu II.

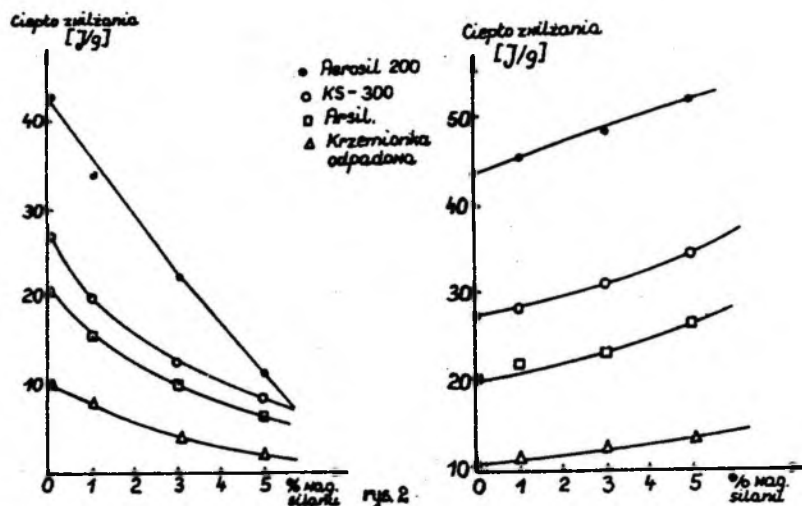
Wpływ silanowych związków proadhezyjnych, użytych do modyfikacji powierzchni odpadowej krzemionki na zmianę jej hydrofobowości, badano metodą kalorymetryczną. Wzrost wartości ciepła zwilżania powierzchni krzemionki benzenem świadczy o zwiększonej hydrofobowości tej powierzchni. W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań nad oznaczaniem ciepła zwilżania powierzchni krzemionki odpadowej wodą i benzenem. Zamieszczono tylko wyniki uzyskane z wybranymi związkami proadhezyjnymi.

Na rysunku 2 wykreślono zależności ciepła zwilżania wodą powierzchni krzemionek modyfikowanych merkaptosilanem A-189 (rys. 2a) i aminosilanem A-1120 (rys. 2b) od ilości użytych silanów.

Jak wynika z tabeli 3, wszystkie związki proadhezyjne przyczyniają się do wzrostu stopnia hydrofobizacji powierzchni krzemionek odpadowych. Najsilniejszą hydrofobizację powoduje tytanianowy czynnik proadhezyjny - tytanian izostearoilu KR TTS (stopień hydrofobizacji *N* przy użyciu 3 cz. wag. tytanianu ma 100 cz. wag. krzemionki wynosi prawie 50%). Podczas modyfikacji wszystkimi silanowymi czynnikami proadhezyjnymi osiąga się

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne krzemionek odpadowych po oczyszczeniu gorącą wodą
Physico-chemical properties of waste silicas after purification in hot water

Parametry fizykochemiczne	Krzemionka po filtracji (wariant I)	Krzemionka po filtracji (wariant II)
wygląd	biały proszek	biały proszek
struktura	amorficzna	amorficzna
pH dyspersji wodnej	6,0	6,0
ciężar właściwy, g/cm ³	2,05	2,06
gęstość nasypowa, g/dm ³	150	150
gęstość usadowa, g/dm ³	225	220
chłonność wody, g/100g	350	350
chłonność ftalanu dibutyłu, g/100g	380	400
stopień białości, %	80,5	81,3
powierzchnia właściwa, m ² /g	30,4	30,5
wielkość cząstek, nm	100	100



Rys. 2. Ciepło zwilżania wodą powierzchni badanych krzemionek modyfikowanych w zależności od ilości związków proadhezyjnych: a) merkaptosilanu A-189, b) aminosilanu A-1120

Fig. 2. Effect of coupling agents used to modify the waste silica surface on the heat of wetting with in water: a) mercaptosilane A-189, b) aminosilane A-1120

Tabela 3. Ciepło zwilżania wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B), powierzchnie właściwe i stopnie hydrofobizacji powierzchni krzemionek odpadowych 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), specific surface areas and hydrophobization degrees of waste silicas (unmodified and modified with silane and titanate coupling agents)

Czynnik proadhezyjny	Zawartość (% wag.)	S (m^2/g)	H_i^W (J/g)	H_i^B (J/g)	N^* (%)
Krzemionka niemodyfikowana	-	30,5	11,0	10,9	-
Merkaptosilan A-189	1	29,0	7,0	15,0	27,3
	2	29,0	5,6	16,8	35,1
	3	28,6	4,5	18,0	39,4
Merkaptosilan A-1893	1	29,2	7,4	14,5	24,8
	2	29,0	6,7	16,2	32,7
	3	28,8	5,5	17,4	37,4
Aminosilan A-1100	1	29,0	12,9	14,1	22,7
	2	29,3	13,6	16,0	31,9
	3	29,1	14,7	17,1	36,3
Winylosilan A-172	1	29,1	7,5	14,6	25,3
	2	29,2	6,4	16,2	32,7
	3	29,0	5,2	17,5	37,7
Tytanian KR TTS	1	29,5	6,7	18,4	40,9
	2	29,6	4,9	20,0	45,5
	3	29,5	3,8	21,3	48,8

* stopień hydrofobizacji

niższe stopnie kondensacji - w granicach 25-40% w zależności od ilości modyfikatora. Charakterystyczny jest wzrost ciepła zwilżania wodą powierzchni krzemionek modyfikowanych aminosilanami A-1100iA-1120 (tab. 3, rys. 2). Przyczyną tego wzrostu jest oddziaływanie cząsteczek wody z grupami aminowymi silanu zaadsorbowanego na powierzchni krzemionki, w wyniku którego tworzą się wiązania wodorowe.

Tabela 4. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych różnymi próbkami przemytej krzemionki odpadowej z produkcji HF niemodyfikowanej i modyfikowanej na bazie kauczuku Ker 1500 (czas wulkanizacji 40 min.)

Physico-mechanical properties of Ker 1500 vulcanizates filled with waste silicas from HF production after purification (unmodified or modified), vulcanization time - 40 min

Rodzaj silanu lub tytanianu grupa funkcyjna	Ilość silanu (cz.wag.)	H (°Sh)	E * (%)	M-100 (MPa)	M-200 (MPa)	M-300 (MPa)	E _r (%)	R _r (MPa)	E _t (%)
bez modyfikacji	-	68	44	2,9	3,9	4,8	310	6,1	10
A-172 winylo-	1	68	44	3,2	4,7	5,9	310	7,4	10
wa	2	68	44	4,1	6,2	7,2	310	8,6	12
	3	68	45	4,8	6,9	8,0	310	9,4	12
A-189 merkaptanowa	0,5	69	45	3,5	5,0	5,9	310	7,6	10
	1	69	45	3,9	5,7	6,8	310	8,0	10
	2	68	44	4,7	7,3	8,3	340	10,9	12
	3	70	46	5,8	8,2	9,4	360	12,9	12
A-1893 merkaptanowa	1	69	45	3,9	5,5	6,7	310	8,0	10
	2	69	46	4,7	7,3	8,2	320	11,1	12
	3	69	45	5,8	8,1	9,4	320	12,5	12
A-1100 aminowa	1	68	45	3,1	4,4	5,4	310	7,3	10
	2	69	45	3,9	6,0	6,6	310	8,5	12
	3	68	45	4,3	6,6	7,5	310	8,9	12
A-1120 aminowa	1	69	45	3,3	4,4	5,5	320	7,3	12
	2	69	45	3,9	6,2	6,9	310	8,4	12
	3	69	46	4,5	6,7	7,4	320	9,1	12
A-151 winylo-	1	68	44	3,3	4,6	5,8	310	7,5	12
wa	2	68	45	4,1	6,2	7,2	310	8,7	12
	3	68	45	5,0	7,1	8,1	310	9,5	12
A-174 metakrylowa	1	68	45	3,5	4,8	5,8	310	7,6	12
	2	68	46	4,3	6,4	7,4	320	9,0	12
	3	69	46	5,1	7,3	8,1	310	10,5	12
A-187 glicydoksy-	1	69	45	3,5	4,7	5,6	310	7,7	12
	2	68	46	4,3	6,3	7,0	310	8,9	12
	3	68	46	5,1	7,2	7,9	320	9,6	12
KR TTS izostearoilu	1	69	45	4,5	6,0	7,2	310	8,9	12
	2	69	45	5,2	7,7	8,9	320	11,2	12
	3	69	46	6,3	8,8	10,0	320	14,0	12

* elastyczność

W tabeli 4 zestawiono wskaźniki fizykomechaniczne wulkanizatów gumowych napełnionych krzemionkami odpadowymi niemodyfikowanymi i modyfikowanymi różnymi ilościami związków proadhezyjnych. Jak wynika z zamieszczonych w tabeli 4 wyników, dodatek krzemionki odpadowej tylko w niewielkim stopniu zmniejsza elastyczność kauczuku. Krzemionka odpadowa niemodyfikowana w niewielkim stopniu poprawia wytrzymałość na rozciąganie oraz moduły wulkanizatów. Krzemionka ta jest więc mało aktywna i może być stosowana jedynie w takich wyrobach gumowych, które nie wymagają wysokich parametrów. Zastosowanie modyfikowanych krzemionek w zasadniczy sposób wpływa natomiast na poprawę parametrów fizykomechanicznych napełnionych kauczuków butadienowo-styrenowych. Modyfikacja powierzchni tych krzemionek silanowymi związkami, realizowana według własnej opracowanej metody, prowadzi do otrzymania wulkanizatów o większej wytrzymałości na rozciąganie oraz do wyraźnego wzrostu ich modułów.

Krzemionki modyfikowanej związkami proadhezyjnymi można zaliczyć do napełniaczy średnio aktywnych, bardzo poszukiwanych na krajowym rynku. Najkorzystniejszy, spośród użytych silanowych związków proadhezyjnych, wpływ modyfikujący zaobserwowano po użyciu merkaptosilanów A-189 i A-1893. Świadcza o tym najwyższe wartości modułów i wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych odpadowymi krzemionkami modyfikowanymi, 2-3 cz. wag. silanowych związków proadhezyjnych. Zdecydowanie jednak najkorzystniejszy wpływ na parametry fizykomechaniczne zaobserwowano po napełnieniu kauczuku odpadową krzemionką modyfikowaną, 1-3 cz. wag. tytanianu izostearoilu.

Tabela 5. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych różnymi rodzajami krzemionek na bazie kauczuku Fer 1500 (czas wulkanizacji 40 min)
Physico-mechanical properties of Ker 1500 vulcanizates filled with various silicas (vulcanization time - 40 min)

Krzemionka	H (°Sh)	E ₁ (%)	M-100 (MPa)	M-200 (MPa)	M-200 (MPa)	E _r (%)	R _r (MPa)	E _t (MPa)
bez napełniacza	48	60	1,9	1,7	-	220	1,9	4
odpadowa z prod.HF	68	44	2,9	3,9	4,8	310	6,1	10
C-5	75	46	5,7	9,1	12,8	360	21,5	20
KS-300	76	41	4,9	8,8	10,5	420	20,7	20
Arsil	70	43	4,1	7,8	10,3	370	20,2	10
Aerosil 200	77	42	6,7	9,2	11,5	300	25,8	6

W tabeli 5 zestawiono wskaźniki fizykomechaniczne wulkanizatów gumowych napełnionych krzemionkami aktywnymi (C-5, K-300, Arsil i Aerosil). Wyraźnie widać, że krzemionki aktywne siecują wulkanizaty o znacznie wyższych parametrach wytrzymałościowych (moduły i wytrzymałość na rozciąganie są o 100-150% wyższe aniżeli dla wulkanizatów napełnionych odpadową krzemionką niemodyfikowaną). Wpływ zanieczyszczeń związkami fluoru zaokludowanych na powierzchni odpadowych krzemionek na własności fizykochemiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego obserwowano w trakcie badań starzeniowych (tab. 6).

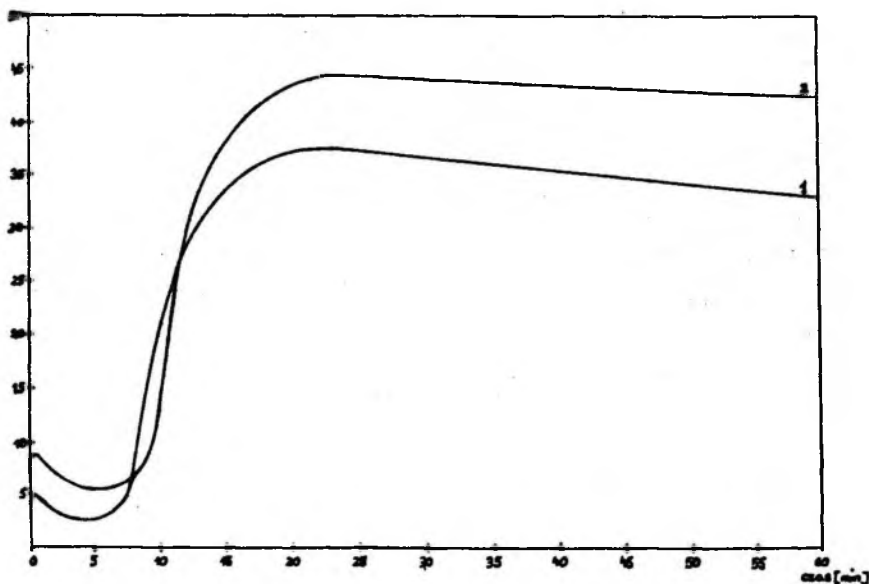
Tabela 6. Starzenie przyspieszone wulkanizatów w atmosferze powietrza
Accelerated ageing of vulcanizates in air

Krzemionka	Temp. 50°C, czas 144h				Temp. 100°C, czas 72h			
	R _r (MPa)	ΔR _r (%)	M-100 (MPa)	Δ(M-100) (%)	R _r (MPa)	ΔR _r (%)	M-100 (MPa)	Δ(M-100) (%)
odpadowa surowa								
szarża 1	5,2	-50,2	2,1	-49,5	5,1	-50,5	2,0	-49,0
szarża 2	5,3	-49,3	2,4	-49,0	5,0	-51,0	2,1	-50,1
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
odpadowa po filtra- cji i mo- dyfikacji silanem A-189								
szarża 1	11,6	-5,9	4,0	-5,1	11,3	-6,4	3,8	-5,5
szarża 2	12,9	-4,2	5,8	-5,0	12,8	-4,3	5,4	-5,4
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
KS-300	18,8	-1,1	5,2	-1,9	18,6	-2,1	5,0	-5,7

Parametry wytrzymałościowe wulkanizatów zawierających krzemionki odpadowe nieoczyszczone ulegają wyraźnie pogorszeniu pod wpływem przyspieszonego starzenia (wytrzymałość na rozciąganie obniża się o około 50% w stosunku do wytrzymałości mierzonej bezpośrednio po wulkanizacji). Wulkanizaty zawierające krzemionki oczyszczone i dodatkowo modyfikowane merkaptosilanem wykazują natomiast minimalną tendencję do obniżania parametrów wytrzymałościowych w wyniku starzenia (zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i moduł M-100 obniżają się

Tabela 7. Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych badanymi krzemionkami (mieszanki sporządzono w skali technicznej)
 Physico-mechanical properties of vulcanizates filled with investigated silicas (rubber mixtures prepared in technological scale)

Krzemionka	R_r (MPa)	M-300 (MPa)	E_r (%)	H (°Sh)
odpadowa z produkcji HF przemysłowa i modyfikowana 3 cz.wag. silanu A-189	12,5	4,6	500	62
Arsil	19,5	9,0	525	65
C-5	22,2	10,5	500	65
KS-300	22,0	10,4	510	65



Rys 3. Krzywe reometryczne, wyznaczone na reometrze Monsanto dla przebiegu wulkanizacji mieszanek z kauczukiem Ker 1500 napełnionym krzemionkami: 1. krzemionka odpadowa oczyszczona modyfikowana 3 cz.wag. silanu A-189, 2. krzemionka strącana, Arsil

Fig. 3. Curves of the vulcanization course for Ker 1500 rubber compounds filled with silicas: 1. silica waste after purification and modification with 3 w/w of mercaptosilane (A-189), 2. precipitated silica (Arsil)

Tabela 8. Parametry fizykomechaniczne poliuretanów napełnionych krzemionką odpadową oczyszczaną, niemodyfikowaną i modyfikowaną wybranymi silanowymi środkami proadhezyjnymi
 Physico-mechanical parameters of polyurethane elastomers filled with silica waste after purification (unmodified or modified by silane coupling agents)

Zawartość krzemionki (%)	M-100 (MPa)	R _r (MPa)	E _r (%)	H (°Sh)
0	0,76	0,92	100	39
Krzemionka odpadowa niemodyfikowana				
10	0,90	1,44	160	43
20	1,25	1,72	160	52
30	1,82	2,04	240	62
40	-	0,80	40	67
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-189				
30	2,15	2,32	240	62
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-1100				
30	2,75	3,12	250	63
Krzemionka odpadowa modyfikowana 2 cz.wag. silanu A-1120				
30	2,88	3,39	250	63

zaledwie w przedziale 5-7%, co jest zgodne z normą na wyroby gumowe typu uszczelki, korków itp. produktów).

Wulkanizaty zawierające krzemionkę KS-300 praktycznie nie starzeją się i mogą z powodzeniem być używane bez ograniczeń w różnych technologiach. Badania starzeniowe potwierdziły więc zdecydowanie negatywny wpływ związków fluoru na parametry wytrzymałościowe wulkanizatów. Krzemionki odpadowe z produkcji kwasu fluorowodorowego po przemyciu gorącą wodą mogą być z powodzeniem użyte w gumach jako napełniacze średnio aktywne. Należy jednak zaznaczyć, że użycie oczyszczonych krzemionek pofluorowych jako napełniaczy elastomerów powinno się ograniczyć do wyrobów, które nie są w dużym stopniu narażone na przyspieszone procesy starzeniowe (np. wysoka temperatura i wysokie ciśnienie).

W tabeli 7 podano parametry fizykomechaniczne wulkanizatów uzyskanych w skali technicznej, na rysunku 3 natomiast przedstawiono wykres reometryczny.

Wprowadzenie oczyszczonej krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego do elastomeru uretanowego wywołuje regularny wzrost parametrów wytrzymałościowych, takich jak naprężenie przy 100% wydłużeniu (moduł M-100), wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne, twardość itp. (Krysztafkiewicz i in., 1992). W tabeli 8 przedstawiono parametry fizykomechaniczne elastomerów uretanowych napełnionych różną ilością krzemionki odpadowej oczyszczonej, niemodyfikowanej i modyfikowanej. Optymalne wartości parametrów wytrzymałościowych uzyskuje się przy 20-30% zawartości krzemionki w masie elastomeru. Szczególnie wyraźne efekty wzmacniające zaobserwowano w elastomerach uretanowych napełnionych odpadowymi krzemionkami oczyszczonymi modyfikowanymi aminosilanami A-1100 lub A-1120. Istotny wpływ ma ilość tego silanu, ekonomicznie uzasadnione jest użycie 2 cz. wag. tych silanów w stosunku do 100 cz.wag. krzemionki odpadowej.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. W celu usunięcia zanieczyszczeń fluorkami (powodują one silne procesy starzeniowe polimerów napełnionych odpadowymi krzemionkami) krzemionkę odpadową z produkcji kwasu fluorowodorowego przemywano gorącą wodą na filtrze lub baterii filtrów. Opracowano również sposoby neutralizacji kwaśnych roztworów po przemyciu krzemionek. Otrzymywano krzemionki o zadowalającym stopniu wyługowania fluorków.

2. Modyfikacja powierzchni oczyszczonych krzemionek odpadowych zapewnia zwiększenie aktywności tych napełniaczy. Modyfikacja powierzchni tych krzemionek silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego napełniaczy do polimeru, a zwłaszcza do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy. Aktywność krzemionek odpadowych po modyfikacji silanami, a zwłaszcza tytanianem izostearoilu, wzrasta o około 100-150% w stosunku do krzemionek niemodyfikowanych. Modyfikowane krzemionki odpadowe są więc bardzo przydatne jako napełniacze kauczuków i elastomerów uretanowych, a ich użyteczność jest porównywalna z jedyną dostępną w kraju krzemionką Aerosil.

3. W przypadku napełniania kauczuku butadienowo-styrenowego odpadowymi krzemionkami najlepsze wyniki uzyskuje się po zastosowaniu do modyfikacji tych krzemionek merkaptosilanów (A-189 i A-1983) oraz tytanianu izostearoilu (KR TTS) w ilościach 2-3 cz. wag. w stosunku do 100 cz.wag. krzemionki.

4. Zależność właściwości wytrzymałościowych poliuretanów od zawartości oczyszczonej krzemionki odpadowej ma charakter ekstremalny - optymalne wytrzymałości mechaniczne elastomer osiąga po napełnieniu

krzemionką 20-30%. Powyżej tej ilości powstają defekty sieciowe w strukturze poliuretanów - wyraźnie obniżają się ich parametry fizykomechaniczne. Modyfikacja powierzchni krzemionek odpadowych, zwłaszcza aminosilanami (A-1100 i A-1120) w ilości 2-3 cz.wag. powoduje wyraźny wzrost parametrów wytrzymałościowych poliuretanów w porównaniu z użyciem w tych polimerach krzemionek niemodyfikowanych.

LITERATURA

- Bradley D.E., (1954), *Brit.J.Appl.Phys.*, 5, 65.
Czermiechow W.A., Baranow G., (1961), *Chimicz.Promyszl.*, 2, 53.
Domka L., Krysztafkiewicz A., Krysztafkiewicz W., (1982), Pat. PRL 119 358.
Domka L., Marciniec B., Krysztafkiewicz A., (1983), Pat.PRL 115 671.
Firlus L., Bob R., (1971), *Chemik*, 24, 292.
Firlus L., Bob R., (1973), *Prace rozwojowe dla potrzeb nieorganicznych związków krzemu*, s.7-48, *Seminarium N-T*, Wyd.OPT Katowice.
Firlus L., Dacy Z., Szyszka K., Jurga J., (1973), Pat.PRL 91 219.
Krysztafkiewicz A., Domka L., (1979), *Szkło i Ceramika*, 30, 271.
Krysztafkiewicz A., Domka L., Wieczorek W., (1981), *Polimery*, 26, 221.
Krysztafkiewicz A., (1984), *Chemia Stosowana*, 28, 477.
Krysztafkiewicz A., (1987), *Chemia Stosowana*, 31, 127.
Krysztafkiewicz A., (1988), *J.Adhesion Sci.Technol.*, 2, 203.
Krysztafkiewicz A., Wieczorek W., (1988), *Przemysł Chemiczny*, 67, 29.
Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1990), *Inżynieria Materiałowa*, 11, 125.
Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1992), *J.Mater.Sci.*, 27, 3581.
Paryczak T., (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN Warszawa, s.96.
Szmidt W., Philip W., (1960), *Wasserglass in der Giesserei Technik*, *Giesserei-Praxis*, nr 8.
Waren D., (1971), *Precept development in silicate based foundary processes* *Brit. Foundrumen*, T.64, nr 12.
Zielenkiewicz W., Kurek T., (1966), *Przemysł Chemiczny*, 45, 247.
- Krysztafkiewicz A., Rager B., Maik M., (1993), *Utilization of silica waste from hydrofluoric acid production*, *Phycicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 163-178 (Polish text)

A procedure for utilization of waste silica from the hydrogen fluoride syntheses is presented. A method of purifying silica from fluorine impurities is given. The results of studies on the application of the by-product silicas from the fluorine processing as fillers for rubber mixtures and urethan elastomers have been given. The surface of the refined silica has been modified by using methanol solutions of various silane coupling agents or titanate coupling agents solution in carbon tetrachloride. The effect of the type of the modifier used and of its amount on the strength of butadiene-styrene rubber vulcanizates and urethan elastomers has been determined.

Mariusz A. WÓJCIK*
Maurycy M. PYZALSKI*

THE ENRICHMENT OF THE METAL GRADE ALUMINA TO α - Al_2O_3 MODIFICATION

The investigation on the production of special alumina from the metal grade alumina for ceramic industry was presented. Calcination experiments of the metal grade alumina were carried out with simultaneous addition of the different types of mineralizers. Basing on these results, a new method for enriching metal grade alumina was elaborated and industrially applied in Groszowice Alumina Plant for the production of the special alumina. Resultant special alumina exhibited physicochemical properties typical of ALCOA Alumina CL3000 or A15 and A3500. The economic analysis shows that the above method is cost-effective.

1. INTRODUCTION

Special alumina applied in the ceramic industry is the base material usually used for production of insulators (high voltage insulators, sparking plugs), wear resistance parts (lining, balls, cutting ceramics), oxide ceramics (electronics), and high quality Al_2O_3 ceramics (Oda and Shibusawa, 1986; Sleppy et al., 1991). Special alumina powders have to be of high chemical purity, i.e. the content of Al_2O_3 and alkalis must be from 99.85 to 99.99% and less than 0.1%, respectively. Simultaneously, alumina powder should be of high density, has small primary crystals, special degree of comminution, and electrical resistance (Martinswerk, 1988; Atomergic, 1988; Alcoa, 1991). Calcination of the aluminium hydroxide (gibbsite, bayerite, boemite) or the metal grade alumina with various types of mineralizers are usually used for production of special alumina on the industrial scale, although several other expensive methods are known in the world alumina technology (Dowihl and Kuhn, 1964; Gibas, 1970; Petzold and Ulbricht 1984). Calcination is a costly method, but adequate selection of mineralizers or their composition and quantity as well as other parameters should result in reduction of the production costs. Usually, only the temperature and quantity of the mineralizers were optimized (Hubicka, 1975; Hamano et al. 1991; Pyzalski et al. 1992). The problems of the formation of α - Al_2O_3 from various types of aluminium hydroxides (gibbsite, bayerite, boemite) containing different amounts of the harmful admixtures of alkalis were already presented by (Varhegyi et al., 1973; Faber and Srivastawa, 1976; Pyzalski and Wójcik, 1988, 1990) while problems concerning the use of fluorine mineralizers were discussed by Gibas, 1970; Petzold and Ulbricht, 1984; Hamano et al., 1991; Derdacka-Grzymek et al., 1990, 1992 .

From the most recent literature it appears that the mechanism of the action of fluorine compounds on the process of α - Al_2O_3 formation is not entirely explained (Hamano et al., 1991). The results of an extensive investigation presented in parts by Pyzalski and Wójcik, 1989, 1990; Wójcik and Pyzalski, 1990, led to a new technology of production of special alumina by calcination of bayerite obtained in the P & W Carbonization Process of gibbsite (aluminium

*University of Mining & Metallurgy, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

hydroxides from Groszowice Alumina Plant) and metal grade alumina with the addition of mineralizers (Pyzalski and Wójcik, 1991; Adamczyk et al., 1991). The scheme of the general idea of this technology is shown in Fig. 1. Some results on the industrial production of special alumina from the metal grade alumina are also presented in this paper.

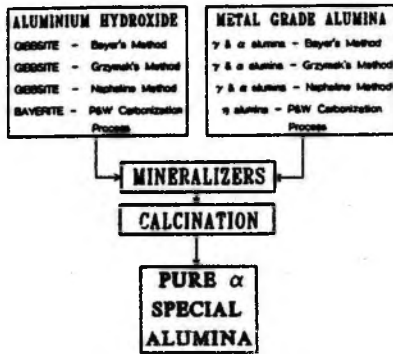


Fig. 1. Scheme of the general idea of the production technology of special alumina from different raw materials

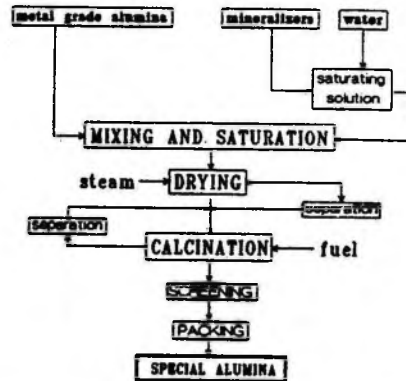


Fig. 2. Scheme of the general idea of the technology

2. PRODUCTION

Basing on the numerous experiments performed both in laboratory and on a larger scale, the technology of the production of the special alumina containing less than 0.05% of alkalis (recounting to Al_2O_3), more than 99.85% of Al_2O_3 and more than 97% of $\alpha-Al_2O_3$ was elaborated for the commercial use. The scheme of the general idea of the technology is shown in Fig. 2, and the scheme of the industrial installation is shown in Fig. 3.

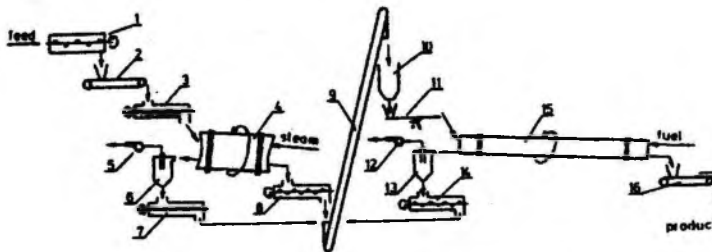


Fig. 3. Scheme of the industrial installation: 1 - rotary mixer, 2-16 - belt conveyor, 3-7-8-14 - feeders, 4 - drying rotary drum, 5-12 - exhauster, 6-13 - cyclone, 9 - skip conveyor, 10 - buffer bin, 11 - vibratory feeder, 15 - calcinator

2.1. General description of the technology

The idea of the presented technology is to beneficiate the ordinary aluminium hydroxide or the metal grade alumina by the saturation of the grains of aluminium hydroxides or the metal

grade alumina with the solution containing selected mineralizers, drying of the saturated material and its calcination in the rotary kiln. The following main steps can be distinguished:

1. The precise saturation of a raw material allows a uniform spreading of the mixture of mineralizers on the surface of grains.
2. The drying of the saturated materials favours the accurate feeding into the calcinator and its stable operation.
3. The calcination carried out at proper temperature, rpm, draughts and feed leads to special alumina with required physicochemical properties.
4. The hot special alumina is then transported into the silos and classified on sieves.
5. The ready product is next packed and attested.

2.2. Materials

The metal grade alumina originated from Bayer's technology was used as a base raw material. Table 1 shows the physicochemical properties, Fig. 4 shows XRD diffraction patterns of α - Al_2O_3 and β - Al_2O_3 , and Fig. 5 presents the morphology of grains.

Mineralizers A, B and C (patented), industrial water for the saturation of the alumina, fuel for heating of the calcinator, steam for drying the saturated alumina and electrical energy were used in this technology.

Table 1. Physicochemical properties of the metal grade alumina

Component	Chemical composition (%)	Particle size (%)	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.6	> 150 μm	6.0
SiO_2	0.05	100-60 μm	36.0
Fe_2O_3	0.03	60-45 μm	29.7
$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 +$ $+ \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	max 0.03	< 45 μm	27.6
L.o.i	1.1		
Al_2O_3	98.5		
α - Al_2O_3	40.0		

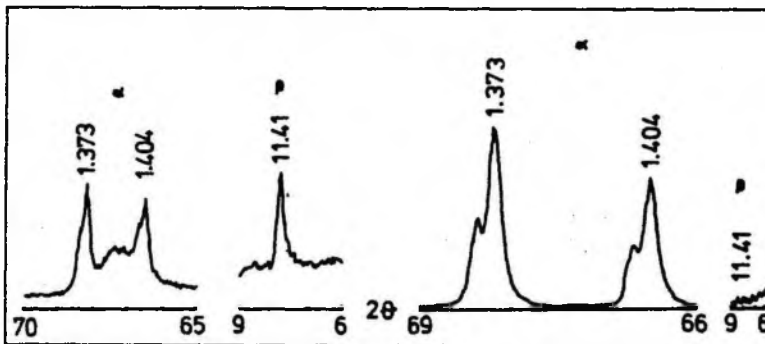


Fig. 4. XRD diffractograms of α - Al_2O_3 and β - Al_2O_3 examination of the metal grade alumina (left) and the special alumina (right)

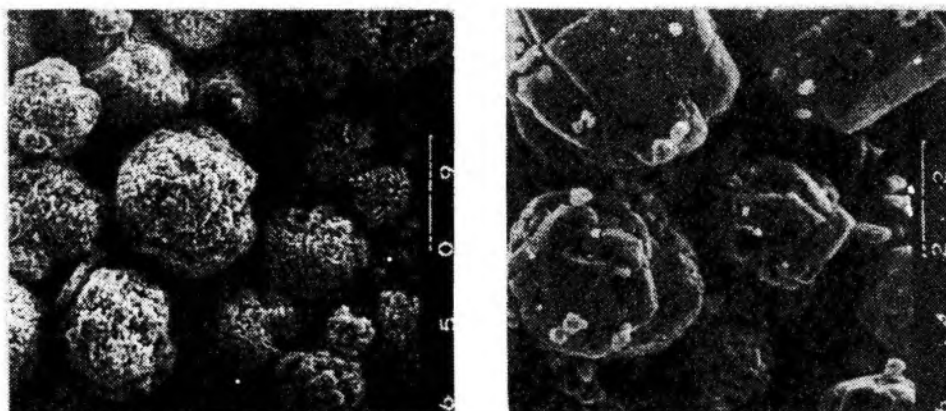


Fig. 5. SEM of the metal grade alumina (left) and the special alumina (right), ($\times 300$, $1 \text{ cm} = 33 \mu\text{m}$)

2.3. Methods of the examination

The specimens of the metal grade alumina and the special alumina collected during production were examined as follows:

- a) the level of contamination were determined by chemical and spectroscopic (ASA) analyses,
- b) the phase composition was examined by XRD method with Philips diffractometer and Cu lamp. The contents of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ were marked on the basis of the internal standard method and the intensity of peaks of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d=1.373\text{\AA}$) and $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d=11.41\text{\AA}$),
- c) the densities of specimens were calculated from the pycnometric measurements with pure kerosene and redistilled water,
- d) the granulometric distributions of grains were determined from sedimentation analysis with Sartorius apparatus,
- e) the morphology of specimens was observed using EMS method with JEOL type,
- f) the grindability tests were described by comminution of specimens in the rotary-vibration mill.

2.3. Controlling

The control of the technology of calcination process was made by:

- a) checking of the saturation procedure of the metal grade alumina with the solution containing mineralizers,
- b) concentration of mineralizers,
- c) inspection of the drying process,
- d) precise checking of the feeding of the material into the calcinator,
- e) precise supervision of the calcination procedure, i.e.:
 - ii. check-up of the temperature of the calcinator in several marked points,
 - ii. check-up and regulation of the fuel into the burner,

- iii. check-up of the pressure of the primary air and the secondary air from the heater into the burner,
- iv. check-up and regulation of the air draughts,
- v. check-up of the materials losses,
- vi. current check-up of the mechanical, electrical and controlling devices,
- vii. current check-up of the production of the special alumina,
- viii. production yield,
- ix. weight by volume and density,
- x. contents of α -Al₂O₃ and sieve testing and packing.

3. RESULTS

Following the evaluated technology, about 40 tons of the beneficiated special alumina were produced in two separated cycles of the calcinator operation.

The technical parameters of 20 m long calcinator were as follows:

- average yield - 150 kg/h,
- average fuel consumption - 1440 l/h,
- primary air pressure - 2.5 atm,
- kiln speed - 1.25 rpm,
- calcination temperature - 1350°C,
- draught losses - max 5%.

3.1. Properties

The detailed specification of the physicochemical properties of the produced alumina is shown in Table 2.

Resultant special alumina contains more than 97% of α -Al₂O₃ with the density of 3.967 g/cm³ (Fig. 4). The chemical analysis confirms the required purity of the special alumina with the contents of alkalis less than 0.025%. On the other hand, the content of SiO₂ in the produced special alumina increased from 0.05% to 0.083%. It was caused by the fire-clay lining in the cool end of calcinator. The application of a calcinator with high alumina lining would eliminate this problem. Other physicochemical properties, e.g. content of Al₂O₃, α -Al₂O₃, I.o.i., density, etc., were better than assumed. The interesting particle size distribution of the produced special alumina was observed. Table 2 shows that the grains of the range fraction from 45 to 100 μ m are dominant. The particle size distribution of the examined samples indicates that the specific surface area ranged from 0.4 to 1.5 m²/g according to BET. The microscopic observations revealed that the grains of the special alumina were composed from the aggregates consisting of the fine primary spherical crystals of α -Al₂O₃ of 1.5-5 μ m size (Fig. 5). It can be easily visible that the grains are joined in the loose structure.

A sample of the produced special alumina was tested in the two chambered rotary-vibration mill. The first chamber was charged with the Polish alumina, the second one with the ALCOA CL3000, while the amplitude and frequency parameters were identical. Test results show that after one hour of grinding the first sample exhibited $d_{50} = 16 \mu$ m while CL3000 sample had only 20.3 μ m of the average diameter. ALCOA alumina needs longer time for a similar stage of the comminution because of the tabular form of grains joined with each other into a more compact structure (Fig. 6). It is obvious that the positive result of the grindability test for the Polish special alumina allows us to save energy necessary for comminution of such hard material as α -Al₂O₃ in ceramics technology.

Table 2. Physicochemical properties of representative samples of special alumina produced in two cycles

Component	I production cycle			II production cycle		
	Sample No 1	Sample No 2	Sample No 3	Sample No 4	Sample No 5	Sample No 6
Chemical composition (%)						
Na ₂ O + K ₂ O	0.033	0.007	0.011	0.023	0.042	0.011
Fe ₂ O ₃	0.020	0.007	0.010	0.025	0.005	0.015
CaO	0.039	0.020	0.020	0.016	0.015	0.037
SiO ₂	0.073	0.092	0.086	0.080	0.070	0.100
B ₂ O ₃	0.006	0.014	0.025	0.030	0.012	0.010
MgO	< 0.001					
TiO ₂	< 0.003					
Cr ₂ O ₃	< 0.001					
Mn ₂ O ₃	< 0.001					
CuO	< 0.001					
Al ₂ O ₃	>99.82	>99.85	>99.84	>99.82	>99.85	>99.82
L.o.i. 1150°C, 6h	0.19	0.19	0.15	0.19	0.16	0.11
Particle size (%)						
> 100 μm	13.1	12.3	5.4	7.2	10.0	5.8
100-60 μm	55.1	51.9	50.9	46.5	52.2	56.0
60-45 μm	24.4	24.5	29.0	30.7	27.1	26.8
< 45 μm	7.4	11.4	14.8	15.6	10.3	11.4
α-Al ₂ O ₃ , %	95.5	96.3	97.7	96.5	97.6	97.3
Density, g/cm ³	3.961	3.970	3.972	3.963	3.969	3.969

3.2. Economy

Basing on the material and energy balances and evaluations of the starting costs, the following production costs calculated in % per 1 ton of Al₂O₃ were achieved in our conditions of commercial scale production of special alumina:

- cost of the metal grade alumina - 52%,
- cost of the fuel - 11%,
- cost of the electrical energy - 3%,
- cost of the mineralizers - 16%,
- cost of the labour - 15%,
- others - 3%.

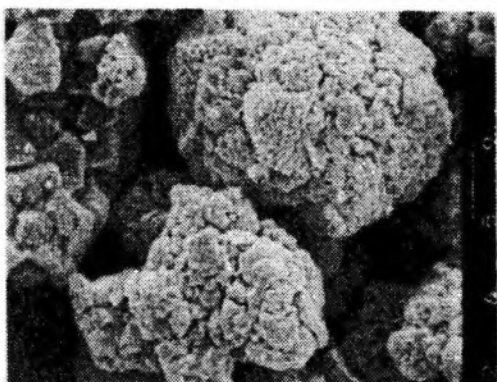


Fig. 6. SEM of ALCOA alumina CL 3000, (x300, 1 cm=33 μ m)

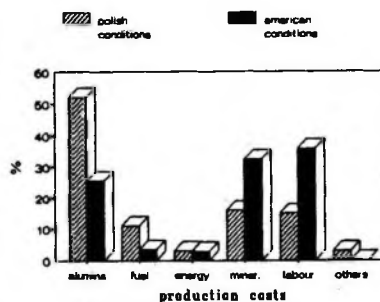


Fig. 7. Comparison of the production costs of the special alumina in the Polish and American conditions (prices in 1991)

On the other hand, taking prices of materials, energy, fuel, etc., officially from The World Almanac and Book of Facts (The World Almanac, 1992), a very interesting comparison of the production costs appears. These prices were as follows:

- metal grade alumina - about 200 \$/ton,
- electrical energy - 3.74 c/kWh,
- diesel fuel - 0.50 \$/gallon,
- mineralizers (MERCK) - 35 \$/kg,
- average hourly earning - 7.64 \$/hour.

Anticipated production costs calculated in % per 1 ton of Al_2O_3 are as follows:

- 25.6% - cost of the metal grade alumina,
- 13.4% - cost of the fuel,
- 2.8% - cost of the electrical energy,
- 32.4% - cost of mineralizers,
- 35.8% - cost of the labour.

Figure 7 shows the graphical comparison of these two calculations. Comparison of prices of the special alumina in the World Market with the production costs indicates that our technology is very profitable.

3.3. Application

The produced special alumina was successfully tested in the laboratory and on the semi-technical scale in Sparking Plug Factory in Poland. Results confirmed the high quality of our product and its usability for sparking plug production.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to gratefully acknowledge the financial support and opportunities of testing the technology in the industrial conditions given by Alumina Department of Import-Export Enterprise "IMPEXMETAL"-Poland.

REFERENCES

- Adamczyk J., Pyzalski M.M., Wójcik, M.A.; (1991), *The Industrial Experimental Production of the Special Alumina for Electrotechnical Ceramics*, Report No 12/1991, Import-Export Enterprise IMPEXMETAL, Warsaw.
- Alcoa Industrial Chemicals Division, (1991), *Alcoa Product Series Specification*, October 1989-Reprint April 1991, (1991)
- Atomergic Chemetals Corp., (1988), *Alumite and Alufit High Purity Alumina Single Crystalline Macrogrits*, Product Specification and Price List, 100 Fairchild Av., Plainview, N.Y.11803, USA.
- Derdacka-Grzymek A., Konik Z., Stok A., Iwanciw J., (1990), *The MgF_2 and AlF_3 Influence on $\alpha-Al_2O_3$ Formation as well as Form and Size of Grains in Calcination Process*, Light Metals 1990, AIME Annual Meeting.
- Derdacka-Grzymek A., Konik Z., Stok A., Iwanciw J., (1992), *The Influence of Calcination Conditions on the Physicochemical Properties of Obtained Alumina*, Light Metals 1992, AIME Annual Meeting.
- Dowihl W., Kuhn K.D.(1964), *Ber. Dtsch. Keram. Ges*, 41, 365.
- Faber M., Srivastawa R.D., (1976), *Thermochemical Reactions of Aluminium and Fluorine in Hydrogen-Oxygen Flames*, *Combust.Flame*, 27, 99-105.
- Gibas T. (1970), *Corundum and its Application in the Technology*, Katowice.
- Hamano S., Furubayashi T., Yamanishi O., Yamada K, (1991), *Properties of Smelting Grade and Specialty Aluminas*, Light Metals 1991, AIME Annual Meeting.
- Hubicka K. (1975), *Transforming Aluminium Hydroxide Produced in Groszowice Into Fine Granulated Suitable for Special Ceramics Purposes*, Scientific Bulletins of Stanisław Staszic Academy of Mining and Metallurgy, Ceramics, Bulletin 51.
- Martinswerk-Martoxid-Brosch, (1988), *Product Specification*, Martinswerk Bergheim D-5010, Postfach 1209, Germany (1988).
- Oda Y., Shibusawa S.(1986), *Alumina Powders for Ceramics*, FC Report 4 (9), 17-22.
- Petzold A., Ulbricht J., (1984), *Tonerde und Tonerdewerkstoffe*, Leipzig, VEB.
- Pyzalski M.M., Wójcik M.A., (1988), *The Investigations of the Rate Formation of $\alpha-Al_2O_3$ According to the Calcination Method and the Kind of Mineralizers*, Report No 2/1988, University of Mining & Metallurgy, Cracow.
- Pyzalski M.M., Wójcik M.A.(1989), *Investigation of Manufacturing of Pure Aluminium Oxides*, Light Metals, AIME Annual Meeting.
- Pyzalski M.M., Wójcik M.A., (1993), *Aluminium Oxides of the Elevated Purity Produced from the Alkaline Method*, Light Metals 1990, AIME Annual Meeting.
- Pyzalski M.M., Wójcik M.A., (1990), *The Dehydroxylation of Aluminium Hydroxides and the Kinetics of $\alpha-Al_2O_3$ Formation*, *J. of Thermal Analysis*, Vol.36, 2147-2151.
- Pyzalski M.M., Wójcik. M.A., (1991), *The Modification of Physicochemical Properties of the Different Types of Alumina by the Addition of the Selected Mineralizers Calcinated in the Rotary Kiln at 1200-1400°C*, Report No 5/341.206, 09/1991, Import-Export Enterprise IMPEXMETAL, Warsaw.
- Pyzalski M.M., Wójcik M.A., Urbański R., (1992), *Production of Aluminium Hydroxides and Oxides with Elevated Purity in the Direct, Complex and without Wastes Treatment of the Aqueous Sodium Aluminate Solutions*, Light Metals, AIME Annual Meeting.
- Sleppy W.C., Pearson A., Misra C., MacZura G., (1991), *Non-Metallurgical Use of Alumina and Bauxite*, Light Metals, AIME Annual Meeting.

Varhegyi G., Fekete J., Gemesi M., (1973), *Reaction Kinetics and Mechanism of α - Al_2O_3 Formation*, I.C.S.B.A. 3rd Congress Nice, 575-584.

Wójcik M.A., Pyzalski M.M., (1990), *Factors Effecting on the Properties of Bayerite Obtained in the Carbonization Process of Alkaline Aluminate Solutions*, Light Metals, AIME Annual Meeting.

The World Almanac and Book of Facts, (1992), World Almanac, New York.

Wójcik M.A., Pyzalski M.M., (1993), *Przemiana hutniczego tlenku glinu do odmiany α - Al_2O_3 , Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 179-187 (English text)

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wzbogacaniem hutniczego tlenku glinu w celu otrzymania wysokiej czystości specjalnego tlenku glinu w odmianie korundu (α - Al_2O_3). Hutniczy tlenek glinu kalcynowano z jednoczesnym dodatkiem różnych mineralizatorów. Na podstawie wyników tych doświadczeń opracowano technologię produkcji specjalnego tlenku glinu, polegającą na nasączeniu hutniczego tlenku glinu roztworem zawierającym wybrane mineralizatory, jego wysuszeniu i skalcynowaniu w piecu obrotowym. Technologię sprawdzono w warunkach przemysłowych w Fabryce Tlenku Glinu w Groszowicach koło Opola. Otrzymany produkt posiadał właściwości fizykochemiczne typowe dla specjalnych tlenków glinu typu ALCOA CL3000, A15 lub A3500. Analiza ekonomiczna wykazała, iż proponowana technologia jest ekonomiczna.

Władysława MULAŁ*
Dorota WAWRZAK **

RECENT DEVELOPMENTS IN ACTIVATION OF LEACHING OF METAL SULPHIDES

The activation of leaching processes of copper, zinc, and nickel sulphides in solutions of ferric sulphate, nitric acid as well as in sulphuric acid under oxygen pressure are presented. It was shown that fine grinding accelerates both the rate and the extent of leaching. This effect seems to be due to both the particle size and lattice distortions. An addition of silver, cupric, and ferric ions increases also the rate and extent of leaching due to reactions with H_2S evolved during the leaching. In these reactions intermediate products are formed which are oxidized faster than the H_2S gas. When molten elemental sulphur is formed during the leaching, surface active agents improve the process because they prevent agglomeration of sulphide with the sulphur.

1. INTRODUCTION

There are three main processes which can control the rate of a leaching reaction. First, the phase boundary reactions which usually involve adsorption or desorption step and may be of molecular or electrochemical nature. These reactions are unaffected by agitation, and the activation energy is usually above 40 kJ/mole, sometimes above 80 kJ/mole. The second main process is the diffusion of reactants through a hydrodynamic boundary layer situated within the liquid phase and is hydrodynamically controlled. The third process is the diffusion of reagents from solution through a layer of a solid product covering the reacting solid, or the diffusion of ions from the reacting solid through a layer of product to the solid-liquid interface at which reaction occurs (Peters, 1973).

The rate of diffusion depends on the properties of the solid. If it is porous, pore size is important, if the solid is non-porous, the solid-state diffusion must occur, and, in many cases, the diffusion coefficient will be sensitive to the degree of perfection of the lattice (Wadsworth, 1979).

The purpose of this paper is to survey the recent developments associated with activation techniques used in leaching of metal sulphides in ferric sulphate solutions as well as in sulphuric acid under oxygen pressure. The main attention is paid to the effect of fine grinding, addition of some metal ions, and modification of product layer with surface active agents.

2. EFFECT OF FINE GRINDING

Electrochemical study of the anodic dissolution of chalcopyrite shows that oxidation rate is limited by transport of ions through an unstable film of semiconductor metal deficient polysulphide (Parker et al. 1981; Biegler et al. 1985). This film achieves an equilibrium thickness, and aqueous oxidation of chalcopyrite can be greatly accelerated by fine grinding.

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

**Institute of Chemistry, Academy of Pedagogy. Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

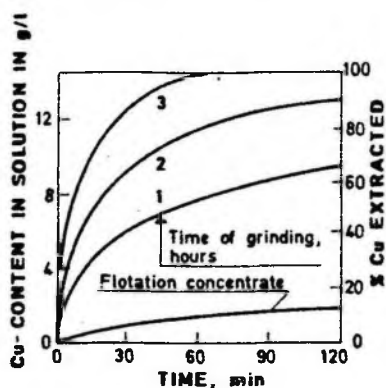


Fig. 1. Influence of the time of activation on the copper extraction from CuFeS_2 in acidic pressure leaching (Gerlach et al., 1976)

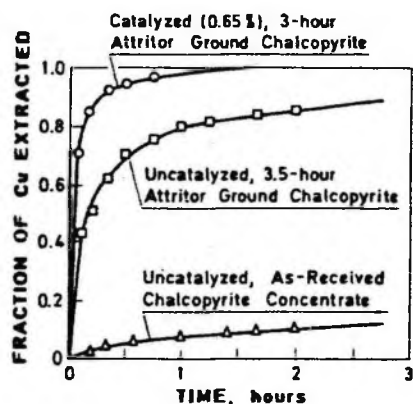


Fig. 2. The fraction of copper extracted as a function of time for different products in 1 M ferric sulphate leaching at 90°C (Miller et al., 1979)

Gerlach and co-workers (1973) found that the leaching conditions of CuFeS_2 can be made less drastic if the mineral was first subjected to a milling action in oscillating mill which is also called a vibration mill. Fig. 1 shows influence of the time of activation on the copper extraction from CuFeS_2 . The authors suggested that such milling caused high distortion of crystal lattice and chalcopyrite takes up so much energy that complete and fast dissolution is possible in much less drastic conditions of the leaching.

However, Beckstead and co-workers (1976) reported that leaching rate of chalcopyrite was independent of lattice distortion but depended only on the specific surface area. They found that the leaching behaviour of annealed samples, in which the distortion was eliminated, was the same as that without annealing.

The study by Tkacova and Balaz (1988) connected with the influence of fine grinding on leaching rate of CuFeS_2 in ferric sulphate solutions showed that an increase in leaching rate seems to be due to both the particle size and lattice distortions of the material.

3. EFFECT OF ADDITION OF SOME METAL IONS

The accelerating effect of silver ion on the aqueous oxidation of chalcopyrite has been demonstrated by several investigators. Miller and Portillo (1979) summarised the results in solutions of sulphuric acid under oxygen pressure (Pawlek, 1976) and acid ferric sulphate (Snell and Sze, 1977).

Miller and Portillo (1979) showed that the leaching rate of attritor-ground chalcopyrite in ferric sulphate was greatly accelerated by addition of silver ions as catalyst to the leaching solution. Fig. 2 shows the fraction of copper extracted as a function of time for different products at 1 M Fe^{3+} and 90°C . Uncatalyzed leaching of attritor-ground chalcopyrite (mean particle size $0.5 \mu\text{m}$) to 80% reaction requires one hour retention time. On the other hand, in the presence of a silver catalyst, 80% reaction for a coarser attritor-ground concentrate can be achieved in 7 min. The authors suggest that the rate of leaching may be limited by the electrochemical reaction of Fe^{3+} at the surface of Ag_2S crystallites present in the film. The film is formed during the exchange reaction:

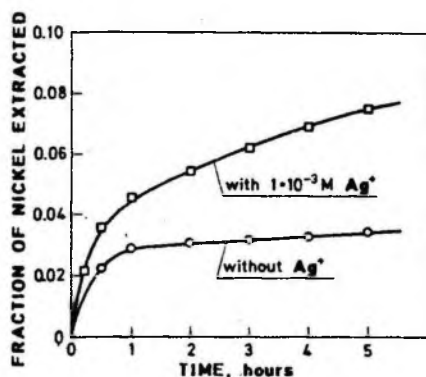


Fig. 3. Influence of silver ions on nickel extraction from millerite in 0.2 M ferric sulphate solution at 95 °C for fraction < 63 μm

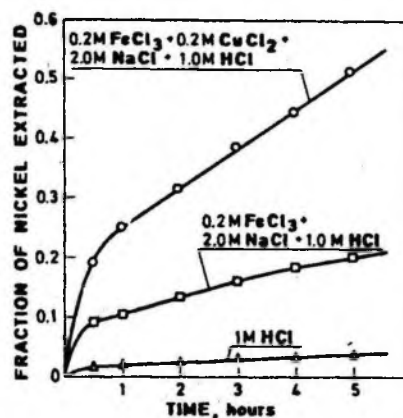
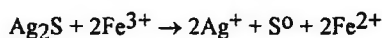


Fig. 4. Extraction of nickel from millerite with ferric solution at 95 °C for fraction < 63 μm



Elemental sulphur replaces the Ag₂S crystallites forming a porous non-protective layer and the Ag⁺ generated acts as a transfer agent continually restoring the silver sulphide crystallites via the exchange reaction.

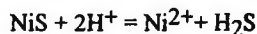
Catalytic action of silver ion was also found during the leaching of millerite in aqueous ferric sulphate solutions (Mulak, 1992). Fig. 3 shows the influence of silver ions on nickel extraction in 0.2 M Fe₂(SO₄)₃ with 1 M H₂SO₄ solution at 95 °C for fraction < 63 μm.

The dissolution rate of millerite in a chloride solution is about 4.5 times higher than in sulphate media. Fig. 4 demonstrates that addition of 0.2 M CuCl₂ in ferric chloride leaching increases nickel extraction from 20.0% to 51.1%. This seems to be due to the cupric ion reacting with electrons more rapidly than ferric ion. Thus, the Fe³⁺/Fe²⁺ system ensures reproduction of the Cu²⁺ ions by oxidizing Cu⁺ ions by FeCl₃. In such a way, cupric ions act as catalyst in ferric chloride leaching (Parker et al. 1981).

Our previous study (Björling and Mulak, 1976) showed that dissolution rate of millerite even in 3.0 M HNO₃ at temperature below 50°C is very low because H₂S gas is evolved and a formation of passive layer of NiS₂ occurs. Fig. 5 shows the effect of 1.10⁻³ M addition of catalytic ions on dissolution rate of millerite (fraction < 63 μm) in 2.0 M HNO₃ solution at 50°C. The greatest catalytic effect is observed for Ag⁺ ions, whereas cupric ions increase the dissolution rate only slightly.

An addition of silver, cupric, and ferric ions increases dissolution rate due to reaction of these ions with H₂S and intermediate products are formed which are oxidized faster by nitric acid than hydrogen sulphide (Mulak, 1987a; 1987b). Examination of the experimental data permits postulation of the following reaction mechanism in the presence of silver ions:

step I: acidic attack of NiS



step II: production of intermediate product

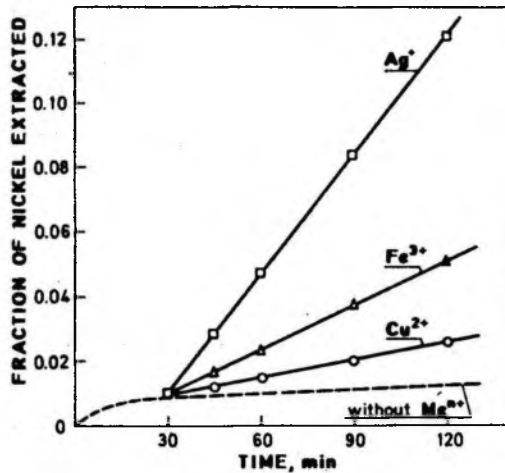
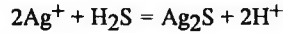
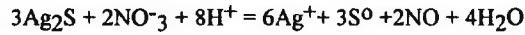


Fig. 5. Effect of silver, cupric and ferric ions on dissolution rate of millerite in 2.0 M HNO₃ at 50 °C



step III: oxidation of intermediate product



Electron microscopy examination of the solid residue after leaching shows a large difference between the forms of elemental sulphur produced in catalyzed and uncatalyzed reactions.

Fig. 6a shows the particle of solid residue after leaching, in 2.0 M HNO₃ at 70 °C in presence the of $1 \cdot 10^{-3}$ M Ag⁺ for the fraction of nickel extracted α being equal to about 0.5. The elemental sulphur occurs in the form of big crystallites. After leaching in the same conditions without the presence of silver ions, elemental sulphur is formed on the surface of millerite in the form of small particles (Fig. 6b).

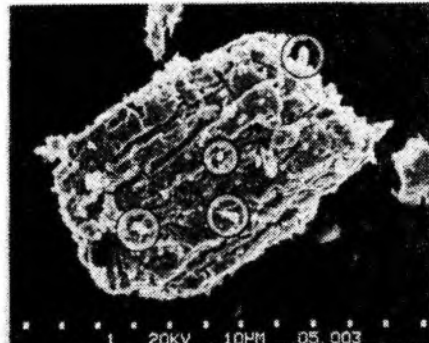
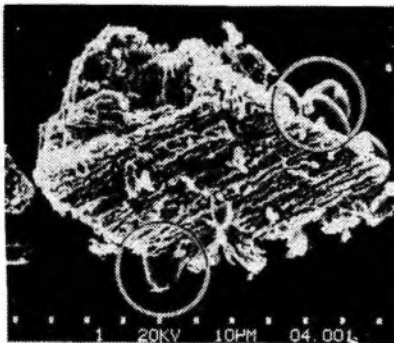


Fig. 6. SEM photographs of millerite leach residue in 2.0 M HNO₃ at 70 °C, a) with $1 \cdot 10^{-3}$ M Ag⁺ addition, for $\alpha = 0.56$, b) without silver ions addition, for $\alpha = 0.53$

4. EFFECT OF PRODUCT LAYER MODIFICATION WITH SURFACE ACTIVE AGENTS

Forward and Veltman's study (1961) on acidic leaching of ZnS under oxygen pressure shows that zinc extraction increases with temperature up to about 115 °C and then decreases. At 110 °C and lower temperatures the extraction rate is quite slow but a very high extraction (>95%) can be obtained after prolonged leaching. Above 113 °C the leaching rate increases rapidly but levels off at about 70% extraction. Even prolonged leaching at 150 °C does not reliably permit extraction of zinc in excess of 75%. This behaviour was traced to the presence of molten sulphur (mp. = 119 °C) which wets the zinc sulphide surface and thereby causes the ore particles to agglomerate. When Pb concentrates are used instead of Zn concentrates an insoluble PbSO₄ product layer is formed. It was found that molten sulphur did not have any adverse effect on PbS decomposition. Apparently, molten sulphur did not wet the PbSO₄ surface.

It has been discovered by researchers at the Sherritt Gordon Mines Ltd. (Veltman and Bolton, 1980) that additives such as tannin compounds, lignin sulphonates at dosages as small as 500-1500 g/ton of concentrate can result in dramatic improvements in the leaching rates of ZnS concentrates. Owusu et al. (1992) has recently shown that lignin sulphonate lowers the interfacial tension of liquid sulphur in acidic zinc sulphate solution from about 54 to about 28-30 mN/m.

The first commercial plant using a direct zinc sulphide pressure leach process commenced operations in 1981. Zinc extraction in excess of 98% and elemental sulphur recovery higher than 95% have been reported (Parker et al., 1982)

It is likely that surface active agents may also be used in other leaching processes where rate-limiting reaction products are formed.

5. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Once an insoluble film of product layer is formed during the leaching, the diffusion through such a layer generally becomes rate-controlling. The rate of reaction diminishes in proportion to the thickness of the insoluble layer. An intensification of leaching may be accomplished by the following: fine grinding, addition of some metal ions to the leaching solution, modification of product layer with surface active agents. Fine grinding accelerates both the rate and the extent of leaching. This effect seems to be due to both the particle size and lattice distortions. An addition of silver, cupric and ferric ions increases also the rate and extent of leaching due to reactions with H₂S evolved during the leaching. In these reactions intermediate products are formed which are oxidized faster than the H₂S gas. When molten elemental sulphur is formed during the leaching, surface active agents improve the process because they prevent agglomeration of sulphide with the sulphur.

REFERENCE

- Beckstead L., Muñoz P.B., Sepulveda J.L., Herbst J.A., Miller J.D. Olson F.A. and Wadsworth, M.E., (1976), *Acid ferric leaching of attritor-ground chalcopyrite concentrates*. In: J.C.Yannopoulos and J.C.Agarwal (Eds.), Proc.Int. Symp.Extractive Metallurgy of Copper, Vol.2, AIME, New York, NY, p. 611.
- Biegler T. and Home M.D., (1985). *The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite*. J.Electrochem.Soc., 132: 1363-1369.
- Bjöling, G. and Mulak W., (1976). *Kinetics of NiS leaching in nitric acid solutions*. Trans.Inst.Min.Metall., 85: C 98-101.
- Forward F.A. and Veltman H., (1961). *Direct leaching of zinc sulphide concentrates by Sherritt Gordon*. J.Metals, 12: 836-840.

- Gerlach J.K., Gock E.D. and Ghosh S.K., (1973). *Activation and leaching of chalcopyrite concentrates by dilute solution of sulphate acid*. In: D.J.C.Evans and R.S.Shoemaker (Eds.), Int. Symp. Hydrometallurgy, Chicago, IL, 1973, AIME, New York, NY, pp. 87-94.
- Miller J.D. and Portillo H.Q., (1979). *Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite*. In: J.Laskowski (Ed.), Proc. XIII Int.Min.Congress. Reprints of papers, Vol.1, PWN, Warszawa, pp. 691-742.
- Mulak W., (1986). *Anomalous behaviour of millerite in acid leaching*. XXV Symposium Hornicka Příbram ve Věde a Technice, Sek.Chemie Dobyvani a Zpracovani Surovin, Příbram, 1986, pp. 109-125.
- Mulak W., (1987). *The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni₃S₂*, Hydrometallurgy, 17: 201-214.
- Mulak W., (1987). *Silver ion catalysis in nitric acid dissolution of Ni₃S₂*. Hydrometallurgy, 18: 195-205.
- Owusu G., Peters E. and Dreisinger D.B., (1992). *Surface tensions and contact angles due to lignin sulphonates in the system: liquid sulphur, aqueous zinc sulphate and zinc sulphide*. Can.J.Chem.Eng., 70: 173-180.
- Parker A.J., Paul R.L. and Power G.P., (1981). *Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite*. J.Electroanal.Chem., 118: 305-316.
- Parker E.G., McKay D.R. and Salomon-De-Friedberg H., (1982). *Hydrometallurgy - research, development and plant practice*. In: K.Osseo-Asare and J.D.Müller (Eds.), TMS-AIME, Warrendale, PA, pp. 927-940.
- Pawlek F.E., (1976). *The influence of grain size and mineralogical composition on the leachability of copper concentrates*. In: J.C.Yannopoulos and J.C. Agarwal (Eds.), Proc. Int. Symp. Extractive Metallurgy of Copper, Vol.2, AIME, New York, NY, pp. 690-705.
- Peters E., (1973). *Physical chemistry of hydrometallurgical processes*. In: D.J.C.Evans and R.S.Shoemaker (Eds.), Int. Symp. Hydrometallurgy, Chicago, IL, 1973, AIME, New York, NY pp. 6-24.
- Snell G.J. and Sze M.C., (1977). *New oxidative leaching process uses silver to enhance copper recovery*. Eng. Min. J., 178: 100-105.
- Tkacova K. and Balaz P., (1988). *Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron III sulphate*. Hydrometallurgy 21: 103-112.
- Veltman H. and Bolton G.L., (1980). *Direct pressure leaching of zinc blende with simultaneous production of elemental sulphur. A state-of-the-art review*. Erzmetall, 33: 76-83.
- Wadsworth, M.E., (1979). *Hydrometallurgical processes*. In: H.Y.Sohn and M.E.Wadsworth (Eds.), *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press, New York, NY, pp. 133-186.

Mulak W., Wawrzak D., (1993), Najnowsze metody stosowane w aktywacji ługowania siarczków metali, Physicochemical Problems of Mineral Processings, 27, 189-194 (English text)

Przedstawiono sposoby aktywacji procesów ługowania siarczków miedzi, cynku i niklu w roztworach siarczanu żelazowego, kwasu azotowego oraz siarkowego pod ciśnieniem tlenu. Wykazano, że drobnodziarniste mielenie minerału powoduje przyspieszenie szybkości oraz zwiększenie wydajności procesu ługowania. Efekt ten jest spowodowany zarówno zwiększeniem powierzchni ziaren, jak również dystorsją sieci w ziarnach ługowanego siarczku. Dodatek jonów srebra, miedzi i żelaza zwiększa szybkość ługowania poprzez tworzenie produktów pośrednich z wydzielanym H₂S. Produkty te utleniane są szybciej niż gazowy siarkowodór. Jeżeli podczas procesu ługowania pojawia się stopiona siarka elementarna, to dodatek substancji powierzchniowo czynnych zwiększa wydajność procesu przez zapobieganie aglomeracji siarki z ługowanym siarczkiem.

Jerzy CHMIEŁOWSKI*, Andrzej WOŹNICA*, Mieczysław PYTLAK*

AKUMULACJA I ŁUGOWANIE RADIONUKLIDÓW PRZEZ DROBNOUSTROJE

Omówiono mechanizmy ługowania i akumulacji radionuklidów przez drobnoustroje. Wykazano możliwość uwolnienia tych pierwiastków ze związków nierozpuszczalnych do roztworów wodnych. Omówiono również przypadki wiązania jonów radionuklidów w biomacie drobnoustrojowej i występowanie w postaci związków nierozpuszczalnych w wyniku oddziaływania różnych drobnoustrojów z uranem, torem, radem i cezem. Poznanie tych zależności może być przydatne w procesach biotechnologicznych zmierzających do dekontaminacji i odzysku radionuklidów z wód odpadowych elektrowni atomowych i innych urządzeń nuklearnych oraz w przypadkach usuwania radioaktywnych skażeń środowiska.

1. WSTĘP

Radionuklidy to metale mające niestabilne jądro atomowe z tendencją do rozpadu z równoczesną emisją promieniowania α , β lub γ . Niektóre z nich mają długi czas połowicznego zaniku, wysoką aktywność i często charakteryzują się dużą radiotoksycznością. Radionuklidy uranu, toru i radu są surowcami wykorzystywanymi w technice izotopowej. Radioizotop cezu, podobnie jak neptunu, może występować oprócz uranu w wodach odpadowych i emisjach elektrowni atomowych.

Naturalne pierwiastki promieniotwórcze występują w stanie dużego rozproszenia i tylko niewielka ich część pozostaje związana w rudach. Duże koszty otrzymywania tych radioizotopów i problemy ekologiczne z nimi związane spowodowały rosnące zainteresowanie procesami biotechnologicznymi i ich praktycznym wykorzystaniem. Metody te polegają na mikrobiologicznym ługowaniu rud i odpadów lub akumulacji jonów metali z roztworów wodnych przy udziale mikroorganizmów. Usuwanie radionuklidów z roztworów rozcieńczonych w procesach biologicznej dekontaminacji i ich odzysku może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych metod chemicznych.

Zagadnienia związane z mikrobiologiczną dekontaminacją radioaktywnych wód odpadowych są szczególnie istotne w przypadku ochrony środowiska. Problem ten występuje w przemyśle jądrowym oraz, na przykład, w górnictwie węglowym. Dla praktycznego zastosowania biotechnologicznych procesów koncentracji, usuwania i odzysku radionuklidów z roztworów wodnych ważne jest poznanie mechanizmów ich oddziaływania na drobnoustroje (Gadd i Griffiths, 1978; Manchee 1979; Tsezos i Volesky, 1982; Chmielowski i Kłapcińska, 1984; Volesky, 1987; Chmielowski, 1990 i 1991).

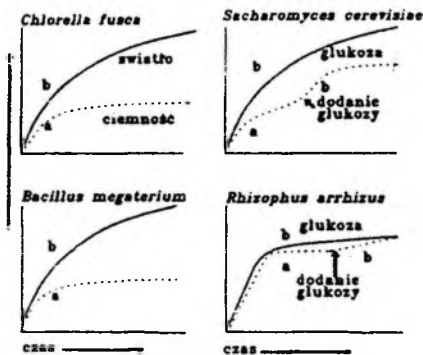
2. AKUMULACJA RADIONUKLIDÓW PRZEZ DROBNOUSTROJE

Różne drobnoustroje: bakterie i promieniowce, drożdże i grzyby strzępkowe, sinice oraz glony wykazują zdolność nagromadzania metali ciężkich i radionuklidów z otaczającego środowiska. Interesujące jest, że także martwe komórki mikroorganizmów mogą wiązać jony tych metali.

*Katedra Biochemii i Pracownia Izotopowa, Uniwersytet Śląski, Katowice

Również wydzielane metabolity drobnoustrojowe reagują z jonami metali. W akumulacji metali przez drobnoustroje uczestniczą procesy fizykochemiczne typu chemisorpcji, wymiany jonowej i kompleksowania. Działają też mechanizmy poboru jonów, zależne od energii metabolicznej, związane z transportem przez błony biologiczne, wytrącaniem lub kompleksowaniem przez wydzielane metabolity.

W poborze jonów metali przez biomasę drobnoustrojów można wydzielić dwie fazy. Pierwsza z nich, występująca również w komórkach martwych, przebiega w warunkach niezależnych od procesów metabolicznych i polega na sorpcji przez grupy czynne związków występujących w powierzchniowych warstwach komórki. Faza ta ma szybki przebieg w odróżnieniu od następnej - powolnego nagromadzenia metalu. Jej przebieg, zależny od energii metabolicznej jest związany z transportem przez osłonę komórki i akumulacją wewnątrzkomórkową. Pojawienie się tych faz można wykazać w obserwacjach dynamiki akumulacji metali przez zawiesinę bakterii heterotroficznych, drożdży lub glonów w obecności substratu energetycznego, który umożliwia wzrost, w porównaniu z przebiegiem w warunkach bezwzrostowych (rys. 1).



Rys. 1. Uproszczony przebieg poboru jonów metali przez różne drobnoustroje (a) w warunkach niezależnych oraz (b) w warunkach zależnych od metabolizmu (Gadd, 1989)

Fig. 1. Illustration of (a) metabolism-independent and (b) metabolism-dependent metal ion uptake in suspension of different nongrowing microorganisms (after Gadd, 1989)

Procesy mikrobiologicznej akumulacji jonów metali ciężkich można podzielić na trzy grupy: sorpcję jonów metali na powierzchni komórek, wewnątrzkomórkowy pobór metali oraz chemiczną przemianę w wyniku działania czynników biologicznych. Akumulacja jonów metali ciężkich, w tym nuklidów, może więc następować wskutek nagromadzenia metalu we wnętrzu komórek oraz przez wiązanie na powierzchni w obrębie osłony komórkowej (Chmielowski i Kłapcińska, 1984; Gadd, 1989; Mann, 1990; Chmielowski, 1990 i 1991; Gołąb i in., 1991).

Warstwa zewnętrzna komórki większości organizmów wykazuje ładunek elektroujemny. Wynika to z obecności ujemnie naładowanych grup funkcyjnych biopolimerów osłony komórkowej. Ligandy organiczne oraz naładowane ujemnie grupy fosforanowe $(-PO_4)^{3-}$ karboksylowe $(-COO)^-$, sulfhydrylowe $(-SH)^-$ lub hydroksylowe $(-OH)^-$ biopolimerów komórkowych są odpowiedzialne za chemisorpcję i wiązanie dodatnio naładowanych jonów metali z roztworów wodnych. Proces sorpcyjny charakteryzuje się szybkim i odwracalnym przebiegiem, a także jest niezależny od temperatury i energii metabolicznej. Skład i budowa biopolimerów ściany i osłony komórkowej mikroorganizmów decydują o ich zdolności kompleksowania jonów metali (Friis i Myers-Kerth, 1986; Scharer i Byerley, 1989; Birch i Bachofen, 1990).

U bakterii Gram-dodatnich za wiązanie jonów metali odpowiedzialne są grupy karboksylowe kwasu glutaminowego w peptydoglikanie oraz grupy fosforanowe kwasów teichowych i teichuronowych muraminy ściany komórkowej. W osłonie komórkowej bakterii Gram-ujemnych za główne miejsca wiązania radionuklidów uważa się polarne grupy fosfolipidów i

lipopolisacharydów oraz grupy czynne polipeptydów błony zewnętrznej. U grzybów za akumulację jonów metali odpowiedzialne są grupy fosforanowe i karboksylowe fosfopolisacharydów i fosfolipidów. Jony metali mogą również ulegać kompleksowaniu przez chitynę oraz mannan i glukan budujący ścianę komórkową grzybów (w tym również drożdży).

Biosorpcja metali jest procesem fizykochemicznym polegającym na reakcjach wiązania jonowego lub kompleksowania pomiędzy kationami metali a anionowymi grupami czynnymi (ligandami) osłony komórkowej. Procesy te nie wymagają energii metabolicznej. Można więc stosować w tym celu martwe komórki drobnoustrojów bez obawy toksycznego oddziaływania jonów metali na metabolizm komórki.

Jony metali mogą ulegać przemianom metabolicznym, które prowadzą do ich wytrącania w postaci związków trudno rozpuszczalnych lub związania w postaci chelatów. Bakterie redukujące siarczany do siarkowodoru powodują wytrącenie nierozpuszczalnych siarczków metali ciężkich, w tym niektórych radionuklidów (Lovley i in., 1991).

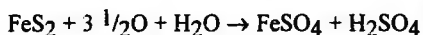
Szczególny mechanizm wytrącania jonów metali wykazują niektóre mikroorganizmy o podwyższonej aktywności fosfatazowej. Zlokalizowana na powierzchni komórki fosfataza kwaśna jest zdolna do rozkładu organicznych estrów fosforanowych. Anion fosforanowy łączy się następnie z jonem metalu, strącając nierozpuszczalne fosforany na powierzchni komórki (Macaskie i Dean, 1989). Proces ten jest niespecyficzny w stosunku do metali i dotyczy tworzenia trudno rozpuszczalnych fosforanów, na przykład uranu. Procesy redukcyjne zachodzące w niektórych mikroorganizmach prowadzą natomiast do zmiany wartościowości jonów metali, a nawet wytrącania metalu w postaci wolnej (Lovley i in., 1991).

Pobór radionuklidu do wnętrza komórki drobnoustrojów zależy od energii metabolicznej i przebiega znacznie wolniej od procesów sorpcji powierzchniowej. Mechanizmy transportu zaangażowane w akumulacji radionuklidów nie są dostatecznie poznane. Przewiduje się możliwość ich transportu przez pory osłony komórkowej. Możliwy jest również udział potencjału membranowego w transporcie tych jonów. Obecne w środowisku drobnoustrojów jony metali ciężkich mogą doprowadzić do zwiększonej przepuszczalności błony komórkowej, co powoduje udostępnienie wewnątrzkomórkowych miejsc wiązania metali. U drobnoustrojów występuje również możliwość niespecyficznego poboru niektórych jonów metali. Jony te mogą tworzyć w środowisku otaczającym komórkę kompleksy z substratem pokarmowym (np. glukozą, fruktozą lub pirokatechiną). Substraty takie mogą pełnić rolę cząsteczki nośnikowej dla jonów metali wprowadzonych do komórki przez system transportu specyficzny dla poboru substratów (Chmielowski i Kłapcińska, 1984; Chmielowski, 1990 i 1991).

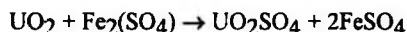
3. ŁUGOWANIE RADIONUKLIDÓW PRZEZ DROBNOUSTROJE

Radionuklidy mogą ulegać rozтворzeniu z nierozpuszczalnych rud i osadów przez mikroorganizmy, które wykorzystują procesy utleniania jonów niektórych metali w procesach metabolicznych. Szczególną rolę w tych procesach wykazują chemoautotroficzne utleniające żelazo bakterie siarkowe *Thiobacillus ferrooxidans*. Bakterie te uzyskują energię dla wzrostu z utleniania jonów żelazawych. Wśród innych bakterii aktywnych w tych procesach uwzględnia się udział *Thiobacillus thiooxidans* wykazujący zdolność utlenienia siarki elementarnej do kwasu siarkowego. Stwarza to środowisko kwaśne, zapobiegające hydrolizie związków żelazowych. Wykazano też rolę mieszanych populacji bakterii siarkowych rodzaju *Tiobacillus* w mikrobiologicznym ługowaniu metali ciężkich, w tym uranu. Wśród mechanizmów ługowania metali można wyróżnić ługowanie bezpośrednie i pośrednie (Lundgren i Malouf, 1983; Chmielowski, 1990 i 1991). Działanie pośrednie, które drobnoustroje mogą wywierać w procesie ekstrakcji metali z rud, wynika z regeneracji jonu żelazowego działającego jako utleniacz

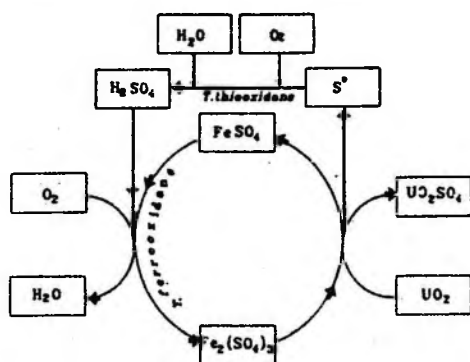
nierozpuszczalnych siarczków lub niektórych tlenków metali ciężkich. *T. ferrooxidans* bierze udział w dwu reakcjach:



W warunkach zakwaszenia, poniżej pH 4, bakterie te mogą uzyskiwać energię z utleniania jonu żelazowego. Jon żelazowy Fe^{3+} jest efektywnie działającym utleniaczem wielu minerałów siarczkowych, a także tlenków uranu (UO_2)



Uproszczony schemat procesów przebiegających podczas pośredniego ługowania uranu przez bakterie rodzaju *Thiobacillus* przedstawiono na rys.2.



Rys. 2. Ogólny schemat mikrobiologicznego ługowania uranu z rud przez bakterie rodzaju *Thiobacillus*

Fig. 2. General scheme of the microbial leaching of uranium ore by thiobacillii

W mechanizmie bezpośredniego ługowania uwzględnia się enzymatyczny atak bakterii na podlegające utlenieniu komponenty minerałów. Substrat siarczkowy może ulegać solubilizacji wskutek dysocjacji:



Układ enzymatyczny drobnoustrojów powoduje utlenienie siarczków do siarczanów. Może również zachodzić utlenienie jonu metalu. Obie te reakcje mogą być źródłem energii dla niektórych mikroorganizmów. Dotychczas jednak brak dowodów potwierdzających możliwości bezpośredniego oddziaływania bakterii na minerały radionuklidów (Lundgren i Malouf, 1983).

Obecność żelaza w układach naturalnych poddawanych ługowaniu prawdopodobnie powoduje równoczesny przebieg mechanizmów bezpośredniej i pośredniej ekstrakcji jonów metali z rud (Chmielowski, 1990 i 1991).

4. MIKROBIOLOGICZNE PRZEMIANY RADIONUKLIDÓW

4.1 Przemiany uranu

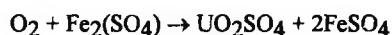
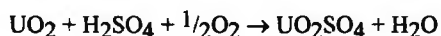
Naturalny uran jest mieszaniną trzech izotopów ^{234}U , ^{235}U oraz ^{238}U . Występuje w postaci pierwotnych rud pochodzenia magmowego lub tworzy wtórne rudy osadowe. Pierwotne rudy uranu zawierają głównie nierozpuszczalny uran IV-wartościowy. Rudy wtórne występują

najczęściej w postaci trudno rozpuszczalnych związków uranu VI-wartościowego, który może uwalniać łatwo rozpuszczalne jony uranowe UO_2^{2+} . W tej postaci uran może migrować w środowisku.

Drobnoustroje biorą udział w geochemicznym obiegu uranu. Są zdolne do pobierania uranu z roztworów wodnych oraz do biologicznego ługowania tego nuklidu z rud i minerałów zawierających nierozpuszczalne związki uranu.

4.1.1. Ługowanie uranu przez drobnoustroje

Wykazano udział bakterii rodzaju *Tiobacillus* w procesie utlenienia związków uranu. Umożliwia to przeprowadzanie nierozpuszczalnych form U(IV) do rozpuszczalnych związków U(VI). Proces ługowania uranu przebiega w obecności jonów żelazowych i siarczanów zgodnie z reakcją

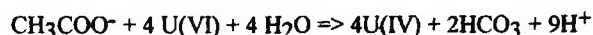


W procesie tym bakterie *T. ferrooxidans* i *T. acidophilus* przez regenerację jonów żelazowych umożliwiają wymywanie nierozpuszczalnych związków uranu z minerałów, popiołów lotnych i innych układów zawierających nawet niewielkie ilości tego radionuklidu (Machee, 1979; Chwistek i in., 1981; Hutchins i in., 1986; Chmielowski, 1990 i 1991). Wykazano też zdolność mieszanej populacji bakterii heterotroficznych, zdominowanej przez rodzaj *Pseudomonas* i *Bacillus*, do wzmożonego ługowania uranu ze skał granitowych.

Od blisko 30 lat wykorzystuje się tego typu mikrobiologiczne procesy w odzyskiwaniu uranu z rud uranowych. Zwiększono przez to wydajność wydobycia z 30% uzyskiwanych metodami tradycyjnymi do 90% wskutek możliwości penetracji bakterii w strukturę minerałów oraz możliwość ługowania uranu bezpośrednio w złożach.

4.1.2. Mikrobiologiczna redukcja uranu

Lovley i współpracownicy (1991) opisują zdolność niektórych bakterii beztlenowych do redukcji związków uranu U(VI) do U(IV). Stwierdzili oni, że bakterie te mogą uzyskiwać energię z utlenienia octanów przy równoczesnej redukcji uranu, zgodnie z reakcją



W procesie tym U(VI) jest wykorzystywany jako terminalny akceptor elektronów.

Redukcja uranu przez mikroorganizmy jest ostatnio stwierdzonym alternatywnym szlakiem metabolicznym, który wyjaśnia pojawianie się w osadach zbiorników wodnych nierozpuszczalnych związków uranu U(IV). Wskazuje również na nowe możliwości dekontaminacji wód obciążonych uranem.

4.1.3. Akumulacja uranu przez drobnoustroje

Tradycyjne metody wytrącania i dekontaminacji uranu z roztworów wodnych są kosztowne ze względu na małe stężenie jonów metali w dużych objętościach roztworu. Niedogodność tę można ominąć przez stosowanie metod mikrobiologicznych.

W trakcie prac nad akumulacją uranu badano różne mikroorganizmy. Były to szczepy bakterii, promieniowców, grzybów, drożdży i glonów. Wykazywały one zdolność akumulacji uranu. Drobnoustroje ujawniające najwyższy poziom akumulacji należały do rodzaju *Streptomyces* (44% suchej masy), *Aspergillus* (21,5% sm) *Rhizopus* (14% sm), *Saccharomyces* (do 15% sm) (Chwistek i in., 1988; Gadd, 1989; Gołąb i in., 1991).

Istotny wpływ na akumulację uranu przez drobnoustroje mają fizykochemiczne warunki środowiska: pH, temperatura, obecność w środowisku inkubacyjnym innych jonów lub związków organicznych. Ważny jest również stan fizjologiczny komórek wynikający z fazy wzrostu (Strandberg i in., 1981; Galun i in., 1984; Gadd, 1989).

Niskie pH powoduje obniżenie akumulacji uranu z powodu współzawodniczenia H_3O^+ o miejsca wiązania kationów przez grupy czynne biopolimerów w osłonie i otoczce komórkowej. W $pH < 2,5$ uran występuje w roztworze w postaci jonów uranylowych UO_2^{2+} i prawdopodobnie nie wykazuje powinowactwa do tych ligandów. Przy pH wyższych od 2,5 w roztworze zaczynają pojawiać się produkty hydrolizy uranylu, takie jak $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$, $[(UO_2)(OH)]^+$ i $[(UO_2)_3(OH)_3]^{3+}$. Są one zdolne do tworzenia kompleksów z polisacharydami osłony lub ściany komórkowej. Warunki optymalne umożliwiające maksymalną akumulację uranu odpowiadają odczynowi w zakresie od 4,5 do 6 (Strandberg i in., 1981; Tsezos i Volesky, 1981; Volesky, 1987; Scharer i Byerley, 1989; Mann, 1990).

Czynnikami decydującym o wpływie temperatury na pobór uranu jest rodzaj mechanizmu akumulacji. Wzrost akumulacji ze wzrostem temperatury świadczy o występowaniu chemisorpcji z udziałem silniejszych wiązań. W przypadku powierzchniowej sorpcji wyłącznie z udziałem sił Van der Walsa wraz ze wzrostem temperatury następuje spadek ilości akumulowanego uranu.

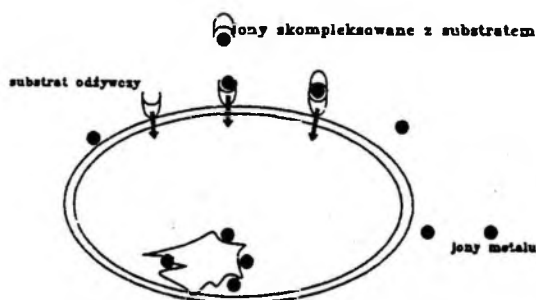
Badania wpływu różnych jonów na akumulację uranu wykazały, że kationy obecne w środowisku inkubacyjnym w niewielkim stopniu obniżają poziom nagromadzenia tego metalu. Związane to jest z współzawodnictwem jonów uranu o miejsca wiążące biopolimerów osłony komórkowej. Spośród badanych anionów najsilniej hamowały proces akumulacji jony węglanowe oraz fosforanowe. Uran tworzy trwałe połączenia kompleksowe $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ oraz $[UO_2(H_2PO_4)_3]^-$, które nie są pobierane przez komórki mikroorganizmów.

Uważa się na przykład, że akumulacja uranu przez grzyby strzępkowe (*Rhizopus arrhizus*) składa się z trzech procesów. Istotne jest tworzenie się kompleksów pomiędzy rozpuszczonymi jonami uranu a łańcuchem chityny. Grupa aminowa chityny dysponuje wolną parą elektronów zdolną do tworzenia wiązania koordynacyjnego, zachowując się jak silna zasada Lewisa. Pojawia się również sorpcja chemiczna w sieci chityny tworzącej ścianę komórkową. Można również stwierdzić występowanie hydrolizy kompleksu uranowo-chitynowego, utworzonego w procesie pierwszym, i osadzanie się nierozpuszczalnych produktów tej hydrolizy wewnątrz ściany komórkowej (Strandberg i in., 1981; Tsezos, Volesky, 1981; Tsezos, 1982, 1984; Scharer, Byerley, 1989).

Inaczej przebiega akumulacja uranu przez drożdże *Saccharomyces cerevisiae*. Za sorpcję uranu w ścianie komórkowej odpowiedzialne są grupy polifosforanowe i karboksylowe. Również inne biopolimery ściany, takie jak mannan, glikan i chityna, mogą brać udział w tym procesie.

Interesujące są mechanizmy wewnątrzkomórkowej akumulacji uranu przez drobnoustroje. Wykazano na przykład, że uran może podlegać niespecyficznemu transportowi do wnętrza komórek wskutek tworzenia połączeń kompleksowych z łatwo przyswajalnymi substratami odżywczymi, takimi jak glukoza lub fruktoza (Chmielowski i Kłapcińska, 1984; Chmielowski, 1990 i 1991). Substraty takie mogą pełnić rolę cząsteczki nośnikowej dla jonów metali wprowadzonych do komórki przez system transportu specyficzny dla poboru substratów (rys. 3).

Skompleksowany uran wnika do wnętrza komórki z wykorzystaniem mechanizmu transportu cukrów, substrat cukrowy podlega przemianom metabolicznym, uwolniony zaś uran łączy się z biopolimerami wewnątrzkomórkowymi (np. białka, kwasy nukleinowe, metalotioneiny).



Rys. 3. Uproszczony model niespecyficznego transportu jonów radionuklidu przez osłonę komórkową, skompleksowanych z substratem wzrostowym jako nośnikiem
Fig. 3. Simplified model of nonspecific transport of radionuclide ions across the cell envelope complexed with growth substrate as carrier molecule

Badania nad akumulacją uranu z wody morskiej przez glony *Chlorella regularis* i *Synechococcus elongatus* wykazały, że akumulacja ta ma charakter wewnątrzkomórkowy. Tylko 7% akumulowanego uranu osadzało się w ścianie komórkowej (Horikoshi i in., 1979 i 1981).

4.2. Przemiany toru

Tor naturalny zawiera izotop ^{232}Th , który daje początek torowemu szeregowi promieniotwórczemu. Izotop ten podlega przemianie z okresem połowicznego zaniku wynoszącym $1,4 \times 10^{10}$ lat. W roztworach wodnych przy pH wyższym od 3,5 tor ulega hydrolizie i tworzy koloidalny wodorotlenek toru ($\text{Th}(\text{OH})_4$) mający zdolność polimeryzacji.

Znaczący wkład w wyjaśnienie mechanizmów akumulacji toru wnieśli Tsezos i Volesky (1981 i 1982). Prowadzili oni badania nad akumulacją tego nuklidu z użyciem grzybów strzępkowych *Rhizophus arrhizus*. Stwierdzili, że akumulacja ta składa się z dwu procesów. Pierwszy z nich to tworzenie się koordynacyjnego wiązania pomiędzy torem a azotem glukozaminy, stanowiącej monomer chityny budującej ścianę komórkową grzyba. W wiązaniu toru biorą też udział grupy hydroksylowe polisacharydów ściany komórkowej, które jednak kompleksują tor w mniejszym stopniu niż azot chityny. Obserwując wiązanie toru przez czysty preparat chityny stwierdzono, że zachodzi niestechiometryczne wiązanie tego pierwiastka. 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 $\text{Th}(\text{OH})_4$, 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 równym 2 występuje w roztworze w postaci jonów Th^{4+} . Przeprowadzone w czasie badania akumulacji toru przez drobnoustroje obserwacje elektronowomikroskopowe wykazały, że przy pH równym 2 zawartość metalu na zewnętrznej części ściany komórkowej była nieznaczna. Pojawiała się natomiast akumulacja wewnątrzkomórkowa. Jony Th^{4+} mają mały promień jonowy i mogą penetrować przez ścianę komórkową.

Interesujące obserwacje poczynili ostatnio Gadd i White, śledząc przebieg akumulacji toru przez *Saccharomyces cerevisiae*, *Penicilium italicum*, i *Aspergillus niger* w warunkach silnie kwaśnego odczynu środowiska ($\text{pH} < 1$). Obecność jonów Al^{3+} i Fe^{3+} w środowisku inkubacyjnym prowadziła do spadku akumulacji toru zaś, jony Cu^{2+} i Mg^{2+} nie wpływały natomiast na wielkość poboru tego metalu przez badane drobnoustroje. Dodanie detergentu spowodowało zwiększenie akumulacji toru. Prawdopodobnie środek wpływający na zmianę

napięcia powierzchniowego powodował rozluźnienie struktury ściany komórkowej i zwiększał przepuszczalność błony dla jonów toru ulegających akumulacji wewnątrzkomórkowej (Gadd i White, 1989)

4.3. Przemiany radu

W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie radem i radiotoksycznością tego nuklidu. Jest to związane z występowaniem radu w wodach odpadowych po ługowaniu uranu z rud i w odpadach przemysłu jądrowego. W naszym kraju ujawnił się ostatnio problem występowania radu w wodach kopalnianych niektórych kopalni węgla kamiennego. Ze względu na długi czas połowicznego zaniku $T_{1/2} = 1590$ lat, emisję wysokoenergetycznych cząstek oraz na właściwości chemiczne, zbliżone do jonów wapnia, radionuklid ten jest jednym z pierwiastków najbardziej radiotoksycznych. W organizmie żywym może zajmować miejsca jonów wapnia i wpływać destrukcyjnie na jego strukturę i metabolizm. Tworząc słabo rozpuszczalne sole, jest trudno usuwalny z organizmów żywych.

4.3.1. Ługowanie radu przez drobnoustroje

Rad wydostający się na powierzchnię w wodach kopalnianych, w obecności siarczanów lub fosforanów, ulega szybkiemu strąceniu i tworzy pokłady nierozpuszczalnych soli. W obecności siarczanu baru ulega współstrąceniu i tworzy $Ba(Ra)SO_4$ (Tomza i Lebecka, 1981).

Wykazano, że niektóre bakterie redukujące siarczany są zdolne do solubilizacji radu (Markose i in., 1985; Landa i in., 1986 i 1991). Mieszane populacje tych bakterii wymywają znacznie większe ilości radu niż izolowane kultury *Desulfovibrio desulfuricans*. Stwierdzono również zdolność *Alteromonas putrafaciens* do ługowania radu. *A. putrafaciens* ługuje rad z jednoczesną redukcją Fe(III). Proces ten jest jednak mało wydajny. Po jednomiesięcznej inkubacji zaledwie ~3% radu przechodzi do roztworu (Landa i in., 1991). Wyniki badań dowodzą, że niektóre bakterie mogą być użyteczne w odzyskiwaniu radu. Negatywnym efektem działań tych bakterii może być uruchomienie radu z form nierozpuszczalnych i stwarzanie zagrożeń ekologicznych przez radiotoksyczny rad.

4.3.2. Akumulacja radu przez drobnoustroje

Akumulacja radu przez mikroorganizmy przebiega bardziej intensywnie od stosowanej dotychczas sorpcji przez tradycyjne sorbenty chemiczne: zeolity, węgiel aktywny lub żywice jonowymienne. Nagromadzenie radu z roztworu przy udziale *Penicillium chrysogenum* zachodzi na zasadzie sorpcji. Optimum pH tego procesu mieści się w szerokim zakresie od 7 do 10. Przy niskich wartościach pH akumulacja radu przez biomasę drobnoustrojów ulegała znacznemu obniżeniu. Wykazano, że biomasa *Penicillium chrysogenum* może być efektywnym adsorbentem tego radionuklidu (Tsezos i Keller, 1983).

4.4. Przemiany cezu

Izotop cezu ^{137}Cs jest sztucznym radionuklidem o czasie połowicznego rozpadu wynoszącym 33 lata. Występowanie tego izotopu stwierdzono w biomasie organizmów wodnych mórz przyległych do terenów prób jądrowych oraz w wodach odpadowych elektrowni atomowych. Zrzuty radioaktywnego cezu do środowisk wodnych spowodowały zainteresowanie akumulacją tego nuklidu przez glony. Wykazano zdolność nagromadzania cezu przez kilka gatunków rodzaju

Chlorella i *Euglena*. Większe zainteresowanie wpływem ^{137}Cs na organizmy nastąpiło po awarii reaktora atomowego w Czarnobylu w 1986 roku. Zrzut radioaktywnego cezu spowodował pojawienie się zwiększonych zawartości ^{137}Cs w wyniku akumulacji w biomacie sinic i niektórych grzybów, stosowanych jako bioindykatory skażenia radioaktywnego.

Ostatnio izolowano z gleby bakterie wykazujące zdolność zwiększonej akumulacji radioizotopu ^{137}Cs (Tamioka i in., 1992). Zidentyfikowano je jako *Rhodococcus erythropolis*. Biomasa tych bakterii po kontakcie z roztworem cezu zawierała 52 $\mu\text{mole Cs}$ w gramie suchej masy. Akumulowały one znaczne ilości cezu w fazie logarytmicznego wzrostu i uwalniały ten izotop w fazie stacjonarnej. Istotny wpływ na przebieg akumulacji cezu miał odczyn środowiska, który zwiększał się ze wzrostem pH do wartości lekko alkalicznej. Można się spodziewać, że akumulacja jednowartościowych jonów cezu przez drobnoustroje jest związana z mechanizmem transportu potasu. Wykazano, że transport ten jest zależny od energii metabolicznej, co może powodować akumulację tego radionuklidu.

LITERATURA

- Birch L.D., Bachofen R., (1990), *Effects of microorganisms in the environmental mobility of radionuclides*, w: Bollag J.M., Stotzky G. Soil biochemistry. Marcel Dekker, Inc.; New York.
- Chmielowski J., Klapcińska B., (1984), *Mechanizmy pobierania metali przez drobnoustroje*, Postępy Mikrobiologii, 23, 63-89.
- Chmielowski J., (1990), *Extraction and concentration of metals by microorganisms*. Wiss.Zeitschr THLM, 32, 364-372.
- Chmielowski J., (1991), *Mechanizmy ługowania i akumulacji metali przez drobnoustroje*. Biotechnologia, 3-4, 63-73.
- Chwistek M., Chmielowski J., Kalus J., Łączny J., (1981), *Biochemiczne ługowanie uranu z węglowych popiołów lotnych*. Fyzykochem. Probl. Mineral., 13, 173-183.
- Chwistek M., Chmielowski, Tomza I. (1988), *Radiometric determination of uranium accumulated in bacterial cells*, Talanta, 35, 227-230.
- Friis N., Myers-Keith P., (1986), *Biosorption of uranium and lead by Streptomyces longwoodensis*, Biotechnol. Bioeng., 28, 21-28.
- Gadd G.M., Griffiths A.J., (1978), *Microorganisms and heavy metal toxicity*. Microbial Ecology, 4, 303-317.
- Gadd G.M., (1989), *Accumulation of metals by microorganisms and algae*. w: Rehm H.J.T., Reed G., *Special microbial processes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 6b.
- Gadd G.M., White C., (1989), *Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass*. Biotechnol. Bioeng., 33, 592-597.
- Galun M., Keller P., Malki D., Feldstein H. Galun E., Siegel S. Siegel B., (1984), *Removal of uranium (VI) from solution by fungal biomass: Inhibition by iron*. Water, Air, and Soil Pollution, 21, 411-414.
- Gołąb Z., Orłowska B., Smith W.R., (1991), *Biosorption of lead and uranium by Streptomyces sp.*, Water, Air, and Soil Pollution, 60, 99-106.
- Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T., (1979), *Uptake of uranium from sea water by Synechococcus elongatus*. J. Ferment. Technol., 57, 191-194.
- Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T. (1981), *Studies on the accumulation of heavy metals element in biological systems. XIX Accumulation of uranium by microorganisms*. European J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 12, 90-96.
- Hutchins S.R., Davidson M.S., Brierley J.A., Brierley C.L., (1986), *Microorganisms in reclamation of metals*. Ann.Rev.Microbiol., 40, 311-336.

- Landa E.R., Miller C.L., Updegraff D.M., (1986), *Leaching of Ra-226 from U mill tailings by sulfate-reducing bacteria*. Health Physics, 51, 509-518.
- Landa E.R., Philips E.J.P., Lovley D.R., (1991), *Release of ^{226}Ra from uranium mill tailings by microbial Fe(III) reduction*. Applied Geochemistry, 6, 647-652.
- Lovley D.R., Philips P.J., Gorby A.Y., Landa E.R., (1991), *Microbial reduction of uranium*. Nature, 50, 413-416.
- Lundgren D.G., Malouf E.E., (1983), *Microbial extraction and concentration of metals*. Adv. Biotechnol Processes, 1, 223-249.
- Macaskie L.E., Dean A.C.R., (1989), *Microbial metabolism, desolubilization, and deposition of heavy metal: uptake by immobilized cells and application to the detoxication of liquid wastes*, w: *Biological Waste Treatment*, wyd. A. Mizrahi.
- Manchee R., (1979), *Microbial mining*. TIBS, 4, 77-80.
- Mann H., (1990), *Biosorption of heavy metals by bacterial biomass*. w: Volesky B., *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boston.
- Markose P.M., Raghavayya M., Pillai K.C., (1985), *Leachability of radium from uranium mill tailings*, Water, Air, Soil Pollution, 26, 95-104.
- Scharer J.M., Byerley J.J., (1989), *Aspects of uranium adsorption by microorganisms*. Hydrometallurgy, 21, 319-329.
- Strandberg G.W., Shumate S.E., Parrot J.R., (1981), *Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by Saccharomyces cerevisiae and Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol., 41, 237-245.
- Tomioka N., Uchiyama H., Yagi O., (1992), *Isolation and characterization of cesium-accumulating bacteria*. Appl. Environ. Microbiol., 58, 1019-1023.
- Tomza I., Lebecka J., (1981), *Radium-bearing waters in salt mines. Occurrence, methods of measurement and radiation hazard*, Int. Conf. Radiation Hazards in Mining, Colorado, October 1981, 945-951.
- Tsezos M., Volesky B., (1981), *Biosorption of uranium and thorium*. Biotechnol. Bioeng., 23, 583-604.
- Tsezos M., (1982), *Role of chitin in uranium adsorption by Rhizopus arrhizus*. Biotechnol. Bioeng., 25, 2025-2040.
- Tsezos M., Volesky, (1982), *The mechanism of thorium biosorption by Rhizopus arrhizus*. Biotechnol. Bioeng., 25, 201.
- Tsezos M., Keller D.M., (1983), *Adsorption of Radium-226 by biological origin absorbents*. Biotechnol. Bioeng., 25, 201-215.
- Tsezos M., (1984), *Recovery of uranium from biological adsorbents-desorption equilibrium*. Biotechnol. Bioeng., 24, 973-981.
- Volesky B., (1987), *Biosorbents for metal recovery*. Trends in Biotechnol., 5.
- Chmielowski J., Woźnica A., Pytlak M., (1993), *Accumulation and leaching of radionuclides by microorganisms*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 195-204 (Polish text)

Mechanisms of leaching and accumulation of radionuclides by microorganisms are discussed. A possibility of a release of these elements from the insoluble compounds into aqueous solution is evidenced. The examples are discussed of radionuclides scavenging by microbial biomass as well as their transformation into the insoluble compounds as a result of microbial activity. The mechanisms of interaction of various microorganisms with uranium, thorium, radium and cesium are reviewed. The possibility is evaluated of application of such biotechnological processes to recovering of radionuclides and decontamination of waste waters from the nuclear facilities as well as to the decontamination of the environment.

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

STRATEGIE PRZEŻYCIA NIEKTÓRYCH BAKTERII I ICH PRZYDATNOŚĆ W BIOHYDROMETALURGII

W artykule omówiono strategie przeżycia w niekorzystnych warunkach środowiska niektórych bakterii przydatnych w biohydrometalurgii w kontekście możliwości praktycznego wykorzystania różnych zdolności mikroorganizmów. Analizie poddano głównie zdolności adaptacji bakterii do różnych substratów energetycznych, do kwaśnego środowiska oraz do zawartości w nim wysokich stężeń jonów metali.

1. WPROWADZENIE

W przemysłowych procesach bakteryjnego ługowania metali z minerałów siarczkowych stosowane są głównie aktywne szczepy gatunku *Thiobacillus ferrooxidans*. Szczególne znaczenie ma przy tym ich zdolność utleniania jonów żelazawych oraz siarki i jej związków nieorganicznych, a także wyjątkowa kwasolubność oraz zdolność adaptacji do wysokich stężeń metali. Poszukiwanie nowych drobnoustrojów przydatnych w procesach biometalurgicznych jest jednym z głównych kierunków badań rozwijanych w zakresie biogeotechnologii metali (Huber et al. 1986, Karawajko et al. 1989, Lundgren i Malouf 1983, Pivovarova i Golovacheva 1985), z czego wynika zainteresowanie badaczy praktycznie każdym gatunkiem mikroorganizmów posiadającym właściwości fizjologiczne wskazujące na możliwość ich wykorzystania w biotechnice. Coraz więcej uwagi poświęca się termofilnym bakteriom z rodzajów *Sulfobacillus*, *Sulfolobus*, *Acidianus* i *Leptospirillum*, które są zdolne do utleniania głównie siarki i minerałów siarczkowych przy temperaturach w zakresie 30-90 °C. Wiele gatunków należących do tych rodzajów może utleniać także jony żelazawe dla uzyskania energii w warunkach wzrostu chemoautotroficznego (Karawajko et al. 1989, Pivovarova i Golovacheva 1985). Podobne cechy stwierdzono u miksotroficznych bakterii wyizolowanych w Katedrze Biochemii i Biofizyki z dołowych wód kopalnianych (Cwalina et al. 1987). Mikroorganizmy te wzrastały w podłożach mineralnych zawierających jony żelazawe i/lub siarkę oraz jej związki nieorganiczne, a także w podłożach zawierających niektóre związki

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

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

organiczne i jony żelazawe przy dużej rozpiętości pH (od 2,3 do 7,0). Sugerowało to możliwość prowadzenia procesów żugowania właśnie w takich warunkach, a nie tylko w środowisku kwaśnym, preferowanym przez większość gatunków bakterii stosowanych w biohydrometalurgii. Omawiane szczepy określono jako *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1). Ich przynależność taksonomiczna nie jest jednak pewna, gdyż nie odpowiadają one ściśle żadnemu z opisanych gatunków bakterii siarkowych czy też żelazowych (Buchanan i Gibbons 1974; Standard Methods, 1955; Svorcova 1975). Rezultaty badania tych szczepów, jak również wyniki prac prowadzonych z wykorzystaniem bakterii rodzaju *Thiobacillus*, głównie gatunków *T. ferrooxidans* i *T. thiooxidans* oraz dostępne dane literaturowe stały się bodźcem do podjęcia tematu prezentowanego w niniejszym opracowaniu.

Głównym celem artykułu było zwrócenie uwagi Czytelnika na różnorodność strategii przeżycia bakterii w niekorzystnych warunkach środowiska w kontekście możliwości wykorzystania niektórych zdolności mikroorganizmów w biohydrometalurgii.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach stosowano autotroficzne, Gram-ujemne bakterie siarkowe *T. ferrooxidans* (szczepy: F26-77, F20-77, F23-77, F22-77 i F16-76) oraz miksotroficzne, Gram-dodatnie bakterie (utleniające siarkę i jony żelazawe) określone jako *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) (Cwalina et al. 1987, Cwalina i Farbiszewska 1989, Cwalina i Zawada 1988). Hodowle bakterii prowadzono w podłożach płynnych: 9 K Silvermana i Lundgrena (1959; pH 2,5) dla *T. ferrooxidans*; Waksmana i Joffe (1922; pH 4,0) lub Winogradzkiego (wg Standard Methods..., 1955; pH 6,0) dla szczepów miksotroficznych. Bakterie inkubowano w cieplarkach w odpowiednich temperaturach: 30 °C dla *T. ferrooxidans* i *Siderocapsa* sp. oraz 50 °C dla *Sulfobacillus* sp., w kolbach Erlenmeyera poj. 250 cm³, zawierających 100 cm³ odpowiedniej pożywki. Wzrost bakterii oceniano przez bezpośrednie liczenie w komorze Bürkera (Petrycka i Mrozowska 1974). Wpływ jonów metali (Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺) na zdolność namnażania się bakterii miksotroficznych badano w mediach hodowlanych zawierających wybrany jon w stężeniach: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 lub 45 mM. Stężenie jonów metali ciężkich (Cd²⁺, Pb²⁺) podczas badania ich wpływu na aktywność enzymów szlaku siarkowego (oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy) wynosiło odpowiednio 20 lub 5 mM. W badaniach aktywności szczepów podczas żugowania minerałów siarczkowych stosowano zmodyfikowany roztwór 9K bez jonów Fe²⁺ (substratu energetycznego dla bakterii). Zastąpiono je naturalnymi siarczkami: pirytem FeS₂ (41,7% Fe, 49,2% S, 1,8% Ni), kowelinem CuS (62,5% Cu, 33,1% S, 2,1%

Fe), chalkopirytem CuFeS_2 (25,6% Cu, 27,4% Fe, 33,5% S, 10,3% SiO_2) lub sfalerytem ZnS (60,7% Zn, 34,4% S, 3,8% Fe) o rozdrobnieniu $<0,3$ mm, wprowadzonymi do układu ługującego w ilości: 5g minerału na 100 cm^3 roztworu (gęstość pulpy wynosiła 5% wag./obj.).

Podłoża hodowlane oraz roztwory ługujące sterylizowano w autoklawie w temperaturze 121°C i ciśnieniu 150 kPa w czasie 20 min. Minerale siarczkowe sterylizowano w suszarce w temperaturze 100°C , w czasie 1 h. Procedurę tę powtarzano trzykrotnie w odstępach 24-godzinnych. Roztwory nietrwałe (np. zawierające jony Fe^{2+} lub $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sterylizowano przy użyciu filtrów bakteriologicznych G5 lub Seitza.

Badania enzymatyczne prowadzono zgodnie z wcześniej opisaną metodą (Cwalina et al.1988, Cwalina et al.1990b). Uzyskane wyniki przedstawiono jako wartości średnie z 6 (dla *T.ferrooxidans*) lub 14 (*Siderocapsa* sp. i *Sulfobacillus* sp.) oznaczeń równoległych z zaznaczonym przedziałem ufnosci, obliczonym na podstawie rozpiętości (Eckschlager 1974).

Stężenia jonów tiosiarczanowych oznaczano metodą miareczkowania jodometrycznego (Williams 1985), stężenie jonów żelazawych Fe^{2+} metodą manganometryczną (Minczewski i Marczenko, 1976), natomiast stężenie jonów metali w roztworach - metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej, spektrofotometrem typ AAS-3 firmy Carl Zeiss - Jena.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Dobór bakterii odpowiednich do ługowania poszczególnych surowców jest uzależniony głównie od charakteru materiału ługowanego. Istotna jest przy tym zdolność adaptacji mikroorganizmów do ekstremalnych czynników otoczenia, a szczególnie do jego znacznego zakwaszenia oraz zawartości w nim wysokich stężeń jonów metali, także ciężkich. Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* są w tych procesach szczególnie przydatne. Trzeba jednak pamiętać, że zdolności adaptacyjne i aktywność metaboliczna (wyrażona między innymi czasem generacji i szybkością utleniania jonów żelazawych) dzikich szczepów tego gatunku różnią się istotnie. Wyizolowane przez nas szczepy (tab. 1. wg Cwaliny i Dzierżewicz, 1991) różniły się istotnie szybkością utleniania jonów Fe^{2+} w pożywce, natomiast ich czasy generacji (18,6-19,6 h) i właściwe szybkości wzrostu (0,035-0,037) były zbliżone. Po adaptacji do podłoża 9K, zawierającego 9g Fe^{2+} w 1 dm^3 , stwierdzono znacznie większe zróżnicowanie czasu generacji badanych szczepów: od 8,3 h dla F26-77, przez 9,1 h dla F20-77 i F23-77, aż do 15,1 h dla F22-77 oraz 16,4 h dla F16-76. Różnice w szybkości utleniania jonów żelazawych uległy także zwiększeniu, choć w mniejszym stopniu.

Tabela 1. Kinetyczne parametry aktywności komórkowej dzikich szczepów bakterii *T. ferrooxidans* (30 °C, pH 2,5)
Kinetic parameters of cell activity of wild strains of *T. ferrooxidans* bacteria (30 °C, pH 2.5)

Szczep <i>T. ferrooxidans</i>	Czas generacji (t_g), h		Właściwa szybkość wzrostu (μ), h ⁻¹		Maks. szybkość utleniania Fe ³⁺ (V), (mg/dm ³ ·h)	
	przed	po	przed	po	przed	po
F26-77	19,0	8,3	0,036	0,084	112,5	137,5
F20-77	18,6	9,1	0,037	0,076	112,5	133,3
F23-77	19,6	9,1	0,035	0,076	65,6	70,8
F16-76	19,0	16,4	0,036	0,042	48,8	62,5
F22-77	19,6	15,1	0,035	0,046	41,3	58,3

"przed" i "po" - przed i po adaptacji

Tabela 2. Wpływ długotrwałej hodowli w pożywce z jonami Fe³⁺ oraz adaptacji do pirytu FeS₂ na aktywność enzymów szlaku siarkowego u bakterii *T. ferrooxidans* F26-77

Effect of prolonged culture in the nutrient medium with Fe²⁺ ions and effect of adaptation to pyrite FeS₂ on the activity of enzymes of the sulphur pathway in *T. ferrooxidans* F26-77 bacteria

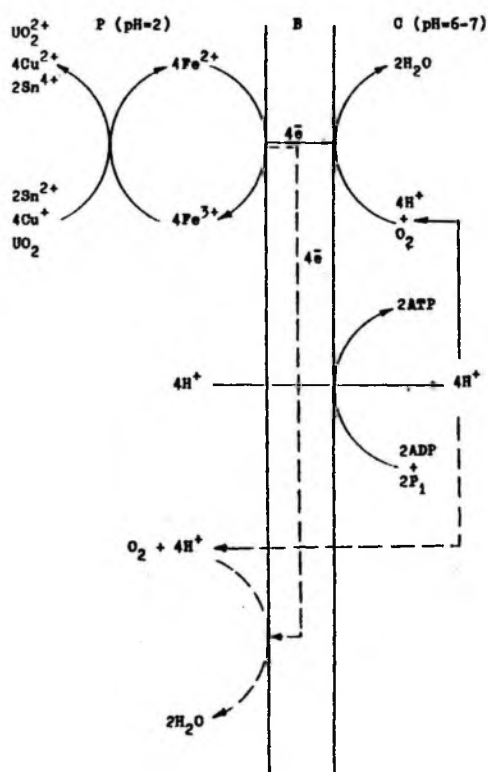
Hodowla <i>T. ferrooxidans</i> F26-77	Enzym	Aktywność właściwa [nmol/min·mg białka]
W obecności jonów Fe ³⁺ przez 5 lat (30 °C; pH 2,5)	SO	133,2 ± 11,5
	TO	1,63 ± 0,14
	R	208,6 ± 5,1
Jak wyżej, przez 10 lat	SO	142,6 ± 17,3
	TO	1,68 ± 0,19
	R	209,8 ± 7,1
Jak wyżej plus adaptacja i wzrost w obecności FeS ₂	SO	283,5 ± 13,8
	TO	7,35 ± 0,82
	R	333,8 ± 9,8

SO - oksydaza siarczynowa
TO - oksydaza tiosiarczanowa
R - rodanaza

W prowadzonych przez nas badaniach nad przebiegiem procesów ługowania metali z różnorodnych materiałów najczęściej stosowano najaktywniejszy szczep F26-77. Jego aktywność metaboliczną, a przez to przydatność do ługowania minerałów siarczkowych, oceniano między innymi na podstawie badań aktywności właściwej podstawowych enzymów uczestniczących w metabolizmie nieorganicznych związków siarki (oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy) (Cwalina et al. 1988, Cwalina et al. 1990a; Cwalina et al. 1990b; Cwalina i Dzierżewicz 1991). Dane przedstawione w tabeli 2 (wg Cwaliny i Dzierżewicz, 1991) wykazują, że aktywności badanych enzymów nie ulegały istotnym zmianom nawet podczas kilkuletniej inkubacji w podłożu 9K, wyraźnie natomiast rosły u bakterii adaptowanych do pirytu i namnażanych w bezzelazowym podłożu 9K zawierającym FeS_2 jako substrat energetyczny. Aktywność oksydazy siarczynowej wzrosła o około 30%, rodanazy o 60%, a oksydazy tiosiarczanowej o 300%. Wyniki te oraz dane zawarte w innych pracach (Cwalina et al. 1988; Cwalina et al. 1990a; Cwalina et al. 1990b; Cwalina i Dzierżewicz 1991; Groudev 1985; Silver 1978; Suzuki et al. 1990) wskazują na indukcję aktywności enzymów szlaku siarkowego w przypadku obecności w środowisku substratów siarkowych. Utlenianie siarki elementarnej i jej związków nieorganicznych jest korzystniejsze z energetycznego punktu widzenia od utleniania jonów żelazawych, gdyż znaczna część energii wyzwalanej podczas utleniania Fe^{2+} jest wydatkowana na wewnątrzkomórkową regulację pH (Ingledew 1982; Lundgren et al. 1972). Wyniki naszych badań oraz dane literaturowe (Cwalina i Dzierżewicz 1991; Groudev 1985; Silver 1978; Suzuki et al. 1990) sugerują występowanie w przyrodzie wielu naturalnych mutantów *T. ferrooxidans*. Niektóre spośród nich, bytując w niekorzystnych warunkach, wytworzyły systemy obronne umożliwiające im przetrwanie. Kultury te nie zachowały jednak zdolności szybkiej reakcji na pozytywne (w naszym rozumieniu) zmiany w otoczeniu, pozostając mikroorganizmami o mniejszej aktywności metabolicznej. Manifestuje się to szczególnie wyraźnie ich "niechęcią" do intensywnego namnażania się. Takie zmniejszenie ogólnej aktywności biologicznej może wynikać ze spowolnienia wszystkich procesów metabolicznych w komórce na skutek permanentnego niedostatku substratów energetycznych i odżywczych. Mało aktywne bakterie żyją jednak i powoli się rozmnażają, zachowując zasób energii umożliwiający im przeprowadzanie tych procesów. Może więc w przypadku hipotetycznej sytuacji katastrofalnego zmniejszenia się ilości odpowiednich substratów w środowisku naturalnym właśnie te bakterie miałyby szansę przetrwania, a obserwowany efekt zachowania zmniejszonej aktywności biologicznej jest rezultatem postulowanego przez Kołataja (1988) "magazynowania adaptacji na cięższe czasy"?

Jak już wcześniej wspomniano, szczepy gatunku *T. ferrooxidans* mają nie tylko zdolność utleniania jonów Fe^{2+} , siarki i jej związków nieorganicznych, ale także zdolność tolerancji niskiego pH (ok. 1,0 i poniżej) oraz wysokich stężeń jonów metali. Wykazano, że dzikie szczepy tolerują stężenia 0,1-0,2 M jonów Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} (Brierley 1978; Lundgren i Silver 1980; Tuovinen et al. 1971), podczas gdy dla większości innych organizmów granica oporności na jony metali wynosi 10^{-4} M (Orłowska i Gołab 1990). Zastosowanie odpowiednich procedur adaptacyjnych pozwala na zachowanie dużej aktywności bakterii podczas procesów ługowania nawet wtedy, gdy stężenia jonów metali są znacznie wyższe, np. cynku do 1,8 M (120 g/dm³), niklu 1,2 M (72 g/dm³), miedzi 0,9 M (55 g/dm³), kobaltu 0,5 M (30 g/dm³), żelaza 2,8 M (160 g/dm³) (Cwałina i Farbiszewska 1989; Cwałina et al. 1990; Cwałina et al. 1990a; Cwałina et al. 1990b; Cwałina et al. 1992; Karawajko et al. 1989; Torma 1980).

Mechanizmy wyjątkowej oporności *T. ferrooxidans* na jony metali nie są w pełni poznane. Wiadomo, że zdolności adaptacyjne określonego szczepu są znacznie zróżnicowane w zależności od rodzaju podłoża hodowlanego, a ściślej mówiąc - od substratu energetycznego wprowadzonego do pożywki. Tuovinen et al. (1971) wykazali, że tolerancja na jony metali u omawianych bakterii jest znacznie większa w roztworach zawierających jony Fe^{2+} niż w środowisku jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Sugeruje to, że obecność jonów Fe^{2+} może być konieczna do tworzenia systemu oporności na metale. Przypuszcza się też, że tolerancję *T. ferrooxidans* na wysokie stężenia jonów metali można wiązać z preferowaniem przez te mikroorganizmy środowiska silnie kwaśnego, w którym znaczna koncentracja jonów H^+ utrudnia jonom metali dostęp do powierzchni komórek bakterii. Koncepcja ta nie wydaje się jednak w pełni uzasadniona, gdyż wiele innych rodzajów i gatunków kwasolubnych bakterii nie wykazuje oporności na jony metali. Wyjątkowe możliwości adaptacyjne *T. ferrooxidans* są najprawdopodobniej wynikiem spontanicznych mutacji, jakim bakterie te podlegały, przystosowując się do różnych czynników środowiska. Spowodowało to, że poszczególne szczepy syntetyzują szereg jedynych w swoim rodzaju enzymów uczestniczących w utlenianiu lub redukcji jonów metali (DiSpirito i Tuovinen 1982; Lewis i Miller 1977; Sugio et al. 1990; Sugio et al. 1992). Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie prawdopodobny przebieg regulacji pH w komórkach *T. ferrooxidans* w powiązaniu z utlenianiem jonów metali (Cobley i Cox 1983; Ingledew 1982). Schemat uwzględnia utlenianie jonów żelazawych przy udziale dwóch mechanizmów: opartego na wytwarzaniu gradientu protonowego w zespole ścianowo-błonowym bakterii zgodnie z chemiosmotyczną hipotezą Mitchella (Cobley i Cox 1983; Ingledew 1982; Stryer 1986; linia ciągła) oraz na pompowaniu protonów H^+ przez oksydazę cytochromowa



Rys. 1. Prawdopodobny przebieg regulacji pH w komórkach *T. ferrooxidans* w powiązaniu z utlenianiem jonów metali (wg: Ingledew, 1982; Cobley i Cox, 1983); P - przestrzeń periplazmatyczna; B - błona cytoplazmatyczna; C - cytoplazma. Pozostałe oznaczenia jak w tekście

Fig. 1. Possible course of pH regulation in *T. ferrooxidans* cells in connection with oxidation of metal ions (according to: Ingledew, 1982; Cobley and Cox, 1983); P - periplasmic space; B - cytoplasmic membrane; C - cytoplasm. Other abbreviations: see text

(Ingledew 1982; linia przerywana). O ile umiejscowienie procesu utleniania jonów Fe^{2+} na zewnętrznej powierzchni błony cytoplazmatycznej jest najbardziej prawdopodobne, to lokalizacja reakcji redukcji tlenu jest problematyczna. Skojarzenie tej reakcji z wytworzeniem gradientu protonowego sugeruje, że powinna ona zachodzić na wewnętrznej stronie błony cytoplazmatycznej (linia ciągła). Enzym ATP-aza umożliwia wejście protonów wodorowych H^+ do wnętrza komórki z równoczesnym wytworzeniem wysokoenergetycznego ATP (adenozynotrójfosforanu) z ADP (adenozynodwufosforanu) i fosforanu nieorganicznego P_i . Wytworzona siła napędowa jest utrzymywana dzięki wiązaniu jonów H^+ w cytoplazmie podczas redukcji tlenu sprzężonej z transportem elektronu od utlenianego jonu Fe^{2+} . Przyjęcie mechanizmu uwzględniającego pompowanie protonów wodorowych (podczas transportu elektronów przez błonę cytoplazmatyczną) przez kompleks oksydazy cytochromowej sugeruje, że reakcja redukcji tlenu powinna zachodzić na zewnętrznej stronie błony cytoplazmatycznej (linia przerywana). Jednoznaczne rozwiązanie problemu lokalizacji łańcucha transportu elektronów u *T. ferrooxidans* wymaga jednak dalszych badań.

Tabela 3. Wpływ jonów cynku Zn^{2+} na zdolność namnażania się bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1)
Effect of Zn^{2+} ions on multiplication ability of *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) bacteria

Stężenie Zn^{2+} [mM]	<i>Siderocapsa</i> sp. 26-1(1)		<i>Sulfobacillus</i> sp. 26-9(1)	
	t_g	lag	t_g	lag
2	14,4	1,0	14,6	0,0
5	14,4	1,0	14,5	0,0
10	14,6	1,0	14,8	0,0
15	15,8	1,5	17,2	0,5
20	28,3	2,5	25,1	1,5
25	38,1	3,5	31,5	2,5
30	41,2	4,0	36,7	3,0
35	brak wzrostu		41,6	4,0
40	brak wzrostu		44,3	4,5
45	brak wzrostu		brak wzrostu	
Temperatura	30°C		50°C	
pH	6,0		6,0	

gdzie: t_g - czas generacji [h]
lag - długość lag-fazy [dni]

Tabela 4. Maksymalne stężenia metali tolerowane przez szczepy bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1)
Maximum metal concentrations tolerated by bacterial strains of *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1)

Bakterie	Stężenie w roztworze	Jony metali					
		Zn^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}
26-1(1) 30°C pH 6,0	g/dm ³	2,0	1,2	1,9	2,2	1,0	1,8
	mM	30	20	30	20	5	30
26-9(1) 50°C pH 6,0	g/dm ³	2,6	1,8	2,5	3,4	2,0	2,3
	mM	40	30	40	30	10	40

Przedstawione rozważania nie dotyczą innych rodzajów i gatunków bakterii ocenianych jako potencjalnie przydatne w procesach biometalurgicznych. Zwłaszcza odniesienie ich do bakterii Gram-dodatnich byłoby błędne, gdyż mikroorganizmy te różnią się istotnie od Gram-ujemnych bakterii *T.ferrooxidans*, głównie budową ściany komórkowej. Może to być zasadniczą przyczyną znacznie mniejszych zdolności adaptacyjnych bakterii, a niejednokrotnie nawet ich braku, co obserwowano podczas badań prowadzonych z wykorzystaniem miksotroficznych szczepów *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(1). W tab. 3 przedstawiono przykładowe zmiany czasu generacji i długości fazy przygotowawczej (lag-fazy) badanych bakterii pod wpływem jonów cynku. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w warunkach optymalnych czas generacji obu szczepów był taki sam i wynosił 14,5 h. Bakterie *Siderocapsa* sp. wykazywały jednak dłuższy okres lag-fazy (1 dzień) w porównaniu do *Sulfobacillus* sp., które namnażały się intensywnie od początku inkubacji w świeżym podłożu hodowlanym.

Ponieważ jony innych metali (kobaltu, miedzi, kadmu, niklu i ołowiu) powodowały podobne zmiany aktywności metabolicznej badanych bakterii (Cwalina et al. 1987), ograniczono się do przedstawienia pełnych danych w odniesieniu do jednego metalu, to jest cynku. W tab. 4 zamieszczono maksymalne stężenia metali w roztworze (wyrażone w g/dm^3 oraz w mM) tolerowane przez testowane mikroorganizmy. W dalszych badaniach (tab.5 wg Cwaliny et al. 1987) wykazano, że oba szczepy tolerowały wyższe stężenia jonów metali (choć nie tak wysokie jak *T.ferrooxidans*), jeżeli metale były uwalniane do środowiska z minerałów siarczkowych podczas ich ługowania. Stwierdzono, że badane jony metali

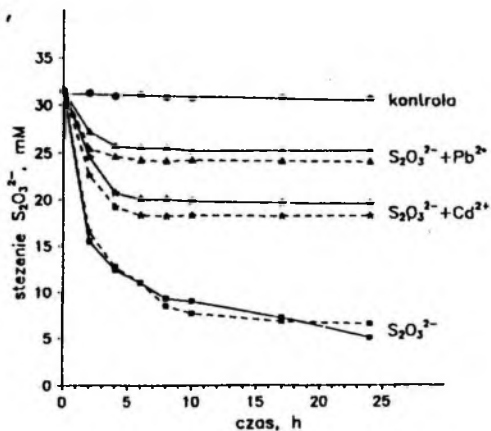
Tabela 5. Stężenia metali w roztworach po 30 dniach ługowania minerałów siarczkowych (temp. 30°C) w obecności bakterii *T.ferrooxidans* F26-77 (przy pH 2,5) oraz *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) (przy pH 4,0); układ kontrolny: pH 2,5
Concentrations of metals in solutions after 30 day leaching of sulphide minerals (temp. 30°C) with bacteria *T.ferrooxidans* F26-77 (pH 2,5), and *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) (pH 4.0); control system: pH 2.5

Wyługowany metal	Stężenie metalu [g/dm^3]			
	Cu	Cu	Fe	Zn
Minerał siarczkowy	CuS	CuFeS ₂	FeS ₂	ZnS
<i>T.ferrooxidans</i> F26-77	22,6	11,0	9,3	25,0
<i>Siderocapsa</i> sp. 26-1(1)	13,5	8,5	8,3	18,5
<i>Sulfobacillus</i> sp. 26-9(1)	13,2	8,7	7,6	18,7
Układ kontrolny, bez bakterii	12,5	3,0	1,0	5,5

nie wpływały na kinetykę wzrostu bakterii w zakresie stężeń nie przekraczających 10 mM. Wyjątek stanowiły jony ołowiu, hamujące wzrost testowanych drobnoustrojów już przy stężeniu 2 mM. W obecności pozostałych analizowanych jonów metali zahamowanie wzrostu szczepów odpowiednio *Siderocapsa* sp. i *Sulfobacillus* sp. następowało przy stężeniach: 35 mM i 45 mM jonów cynku, miedzi i niklu oraz 25 mM i 35 mM jonów kobaltu i kadmu. Przy stężeniach zbliżonych do stężeń letalnych średni czas generacji wydłużał się do około 41 h dla szczepu *Siderocapsa* sp. oraz 45 h dla szczepu *Sulfobacillus* sp. Znacznemu wydłużeniu ulegała również lag-faza (do 4,5 dnia). Przyhamowanie wzrostu bakterii następowało przy określonych stężeniach jonów metali niezależnie od tego, czy bakterie były pasażowane do środowiska tych jonów bezpośrednio z pożywki, czy też były przeszczepiane kolejno do podłoży zawierających sukcesywnie rosnące stężenia metali. Tak więc badane szczepy nie były zdolne do adaptacji do wyższych stężeń jonów metali w roztworze, jeśli te metale występowały w nim od początku w formie jonowej. Stwierdzono także inhibujący wpływ jonów metali ciężkich (Cd^{2+} i Pb^{2+}) na szybkość procesu utleniania jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (rys. 2). Efektowi temu nie towarzyszyło

Rys. 2. Dynamika utleniania jonów tiosiarczanowych (30°C ; pH 4,0): kontrola - układ kontrolny, bez bakterii i jonów metali; ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Pb}^{2+}$), ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cd}^{2+}$) - układy odpowiednio w nieobecności oraz w obecności jonów ołowiu lub kadmu; (—) - *Siderocapsa* sp. 26-1(1); (- - -) - *Sulfobacillus* sp. 26-9(1)

Fig. 2. Dynamics of thiosulphate oxidation (30°C ; pH 4,0): kontrola - control system, without bacteria and metal ions; ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Pb}^{2+}$), ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cd}^{2+}$) - systems respectively in the absence and in the presence of lead or cadmium; (—) - *Siderocapsa* sp. 26-1(1); (- - -) - *Sulfobacillus* sp. 26-9(1)



jednak zmniejszenie aktywności enzymów siarkowych u testowanych szczepów (tab.6). Sugeruje to, że jony kadmu i ołowiu nie powodowały zatrucia enzymów, lecz stanowiły blokadę uniemożliwiającą wniknięcie substratów siarkowych do wnętrza komórek. Można przypuszczać, że procesy utleniania nieorganicznych związków siarki są źródłem energii dla tych szczepów, podobnie jak u autotroficznych bakterii siarkowych rodzaju *Thiobacillus*, w szczególności u *T. ferrooxidans*. Uzyskane dane (Cwalina et al. 1987) wskazują jednak na odmienny typ metabolizmu siarki u badanych

Tabela 6. Aktywność enzymów szlaku siarkowego u bakterii *Siderocapsa* sp. 26-1(1) i *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) podczas utleniania jonów tiosiarczanowych w obecności jonów kadmu i ołowiu

Activity of enzymes of the sulphur pathway in *Siderocapsa* sp. 26-1(1) and *Sulfobacillus* sp. 26-9(1) bacteria during thio-sulphate oxidation in the presence of cadmium and lead ions

Środowisko (30°C; pH 4,0)	Szczep	Aktywność [nmol/min·mg białka]		
		oksydaza siarczynowa	oksydaza tiosiarczanowa	rodanaza
$S_2O_3^{2-}$	26-1(1)	382 ± 32	4,2 ± 0,3	145 ± 14
	26-9(1)	325 ± 30	3,5 ± 0,3	129 ± 11
$S_2O_3^{2-} + Cd^{2+}$ (20 mM)	26-1(1)	372 ± 30	4,0 ± 0,4	140 ± 14
	26-9(1)	310 ± 23	3,5 ± 0,3	132 ± 12
$S_2O_3^{2-} + Pb^{2+}$ (5 mM)	26-1(1)	380 ± 35	4,0 ± 0,4	148 ± 15
	26-9(1)	318 ± 31	3,5 ± 0,3	122 ± 12

bakterii. Wyjaśnienia wymaga także znacznie większa oporność na jony metali bakterii uczestniczących w ługowaniu minerałów siarczkowych w porównaniu do bakterii wprowadzonych do roztworów "syntetycznych", czyli pożywek płynnych zawierających te jony.

Mimo znacznego podobieństwa właściwości fizjologicznych różnych bakterii utleniających jony żelazawe oraz siarkę i jej związki nieorganiczne do gatunku *T. ferrooxidans*, trudno przesądzać o ich przydatności w procesach biometalurgicznych.

WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Ustalono, że zróżnicowanie aktywności komórkowej dzikich szczepów bakterii *T. ferrooxidans* dotyczy w większym stopniu szybkości utleniania przez nie jonów żelazawych Fe^{2+} niż właściwej szybkości wzrostu.

2. Procesy adaptacyjne mogą prowadzić do wzrostu aktywności metabolicznej dzikich szczepów bakterii *T. ferrooxidans*, co wyraża się między innymi skróceniem czasu generacji i wzrostem maksymalnej szybkości utleniania jonów Fe^{2+} oraz aktywności właściwej enzymów siarkowych: oksydazy siarczynowej, oksydazy tiosiarczanowej i rodanazy.

3. Aktywację metabolizmu siarki u bakterii *T. ferrooxidans* można osiągnąć przez ich hodowlę w obecności siarki i jej związków nieorganicznych (zwłaszcza minerałów siarczkowych) jako substratów energetycznych.

4. Stwierdzono, że enzymy szlaku siarkowego u *T. ferrooxidans* F26-77 są enzymami konstytucyjnymi. Nie ulegały one inaktywacji nawet podczas kilkuletniej hodowli bakterii w podłożu z jonami Fe^{2+} jako substratem energetycznym.

5. W przeciwieństwie do gatunku *T. ferrooxidans*, szczepy miksotroficznych bakterii (wykazujących zdolność utleniania nieorganicznych związków siarki i jonów Fe^{2+}), które opisano jako *Siderocapsa* sp. 26-1(1) oraz *Sulfobacillus* sp. 26-9(1), nie mają zdolności adaptacji do wzrastających stężeń jonów metali w roztworze.

6. Podczas procesów ługowania naturalnych minerałów siarczkowych (pirytu, kowelinu, chalkopiryty i sfaleryty) badane szczepy bakterii miksotroficznych tolerowały znaczne wyższe stężenia wyługowanych metali (Fe, Cu oraz Zn) niż te, które określono jako letalne na podstawie badań w płynach "syntetycznych" - pożywkach zawierających jony tych metali.

7. Procesy utleniania jonów Fe^{2+} oraz siarki i jej związków nieorganicznych mogą być źródłem energii dla badanych bakterii miksotroficznych.

8. Jony metali ciężkich (Cd^{2+} i Pb^{2+}) mogą blokować wnikanie substratów siarkowych do wnętrza komórek badanych bakterii miksotroficznych.

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną

LITERATURA

- Brierley C.L., (1978), *Bacterial leaching*, CRC Crit. Rev. Microbiol. 6, s. 207-262.
- Buchanan R., Gibbons E., (eds) (1974), *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, 8-th edn, Baltimore, Williams and Wilkins Co.
- 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., Farbiszewska T., (1989), *Mechanizmy bakteryjnego ługowania metali z pirytów węglowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 21, s. 201-210.
- Cwalina B., Zawada Z., (1988), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w obecności mikroflory autochtonicznej materiału ługowanego*, Prz.Gór. 44, s. 10-15.
- Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierżewicz Z., (1990), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w ubogich roztworach ługujących*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, s. 153-160.
- 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., Węglarz L., Dzierżewicz Z., Wilczok T., (1990a), Activity of sulphite oxidase, thiosulphate oxidase and rhodanese in *Thiobacillus ferrooxidans* during sphalerite leaching, *Acta Microbiologica Polonica* 39, s. 99-103.
- Cwalina B., Wilczok T., Węglarz L., Dzierżewicz Z., (1990b), Activity of sulphite oxidase, thiosulphate oxidase and rhodanese in *Thiobacillus ferrooxidans* during covellite and chalcopyrite leaching, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34, s. 279-281.
- Cwalina B., Wilczok T., Dzierżewicz Z., Zawada Z., Porebska M., (1987), Wykorzystanie mikсотroficznych 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.
- Dispirito A.A., Tuovinen O.H., (1982), Kinetics of uranous ion and ferrous ion oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Arch. Microbiol.* 133, s. 33-37.
- Eckschlager K., 1974, *Błędy w analizie chemicznej*, Warszawa, PWN.
- Groudev S.N., 1985, Differences between strains of *Thiobacillus ferrooxidans* with respect to their ability to oxidize sulphide minerals, [w:] Karavaiko G.I., Groudev S.N. (eds) *Biogeotechnology of metals*, Moscow UNEP.
- Huber G., Huber H., Stetter K.O. 1986, Isolation and characterization of new metal - mobilizing bacteria, *Biotechnology and Bioengineering Symp.* o. 16, s. 239-251.
- Ingledeu 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) *Biogeotechnologia metali*, Praktyczny podręcznik (ros), Moskwa, UNEP.
- Kołątaj A., (1988), Magazynowanie adaptacji na cięższe czasy, *Kieleckie Studia Biologiczne* 5, s. 221-247.
- Lewis A.J., Miller J.D.A., (1977), Stannous and cuprous ion oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Can. J. Microbiol.* 23, s. 319-324.
- 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.
- Lundgren D.G., Vestal J.R., Tabita F.R., (1972), *The microbiology of mine drainage pollution*, [w:] Mitchel R. (ed) *Water Pollution Microbiology*, New York, Wiley Interscience.
- Minczewski J., Marczenko Z., (1976), *Chemia analityczna. T. II. Analiza ilościowa*, Warszawa, PWN.
- Orłowska B., Gołąb Z., (1990), *Thiobacillus ferrooxidans* - jako czynnik biologicznego kugowania metali, *Post. Mikrobiol.* 29, s. 185-207.
- Petrycka M., Mrozowska J., (1974), *Ćwiczenia z mikrobiologii sanitarnej*, Politechnika Śl., Gliwice.
- Pivovarova T.A., Golovacheva R.S., (1985), *Microorganisms important for hydrometallurgy: cytology, physiology and biochemistry*, [w:] Karavaiko.
- G.I., Groudev S.N. (eds) *Biogeotechnology of Metals*, Moscow, UNEP.
- Silver M., (1978), *Metabolic mechanisms of iron-oxidizing Thiobacilli*, [w:] Murr L., Torma A., Brierley J. (eds) *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, New York, Acad. Press.
- 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), American Public Health Association, Inc., New York.
- Stryer L., (1986), *Biochemia*, Warszawa, PWN.
- Sugio T., Hirayama K., Inagaki K., Tanaka H., Tano T., (1992) *Molybdenum oxidation by Thiobacillus ferrooxidans*, *Appl. Environ. Microbiol.* 58, s. 1768-1771.
- Sugio T., Tsujita Y., Inagaki K., Tano T., (1990), *Reduction of cupric ions with elemental sulfur by Thiobacillus ferrooxidans*, *Appl. Environ. Microbiol.* 56, s. 693-696.
- Suzuki I., Takeuchi T.L., Yuthasastrakosol T.D., Oh J.K., (1990), *Ferrous iron and sulfur oxidation and ferric iron reduction activities of Thiobacillus ferrooxidans are affected by growth on ferrous iron, sulfur or a sulfide ore*, *Appl. Environ. Microbiol.* 56, s. 1620-1626.
- Svorcova L., (1975), *Iron bacteria of the genus Siderocapsa in mineral waters*, *Z. Allg. Mikrobiol.* 16, s. 553-557.
- Torma A., (1980), *Importance of Thiobacillus ferrooxidans in hydrometallurgy*, [w:] *Proc. Int. Conf. Use of "Microorganisms in Hydrometallurgy"*, *Hung. Acad. Sci., Local Comm., Pecs (Hungary)* s. 27-34
- Tuovinen O.H., Niemela S.I., Gyllenberg H.G., (1971), *Tolerance of Thiobacillus ferrooxidans to some metals*, *Antonie van Leeuwenhoek.* 37, s. 489-496.
- Waksman S.A., Joffe J.S., (1922), *Microorganisms concerned in the oxidation of sulfur in the soil. II. Thiobacillus thiooxidans, a new sulfur-oxidizing organism isolated from the soil*, *J. Bacteriol.* 7, s. 239-256
- Williams W.J., (1985), *Oznaczanie anionów*, Warszawa, PWN.

Cwalina B., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T., Bułaś L., (1993), *Strategies of survival of some bacteria and their usefulness in biohydrometallurgy*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 205-218 (Polish text)

Strategies of survival of some bacteria useful in biohydrometallurgy in unfavourable conditions of environment have been described in the context of their practical utilization. Especially the adaptability of bacteria to various energetic substrates, acid environment and high concentration of metal ions was analysed.

Teresa FARBISZEWSKA*, Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**

BIODETOKSYKACJA GRUNTÓW SKAŻONYMI SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI

Przedstawiono proces biodegradacji substancji ropopochodnych w gruncie, prowadzony w dużej skali laboratoryjnej. Proces prowadzono przy współdziałaniu mieszaniny aerobowych szczepów bakterii, wyizolowanych z badanego gruntu. W 3-miesięcznym procesie uzyskano 84,75% spadek zawartości substancji ropopochodnych w badanym gruncie.

1. WPROWADZENIE

Równoległe z rozwojem wielu gałęzi przemysłu wzrasta ilość substancji ksenobiotycznych szkodliwych dla środowiska. Do najbardziej toksycznych ksenobiotyków należą substancje organiczne, w tym węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne, powstające w procesach przeróbki węgla i ropy naftowej, w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym (Alexander, 1981; Fewson, 1988; Meinck i in., 1975). Prowadzone są badania nad możliwością usuwania tych związków ze środowiska przy współdziałaniu drobnoustrojów (Cerniglia, 1984; Gibson i Subramanian, 1984). Wykorzystują one degradowane substancje jako źródło energii i węgla, przekształcając je w produkty nieszkodliwe dla środowiska. Wiele mikroorganizmów występujących w przyrodzie posiada systemy enzymatyczne umożliwiające im biodegradację naturalnych związków organicznych. Mikroorganizmy te, w większości przypadków, nie powodują degradacji ksenobiotyków syntetycznych. Drobnoustroje o pożądanych zdolnościach degradacyjnych można uzyskać dopiero po ich adaptacji.

W ostatnich latach skażenie gruntu substancjami ropopochodnymi stało się ważnym problemem ekologicznym. Pojawił się on na terenach likwidowanych lotnisk wojskowych, a także w pobliżu stacji paliw, które to najczęściej znajdują się przy skupiskach ludzkich. Przyczyną skażenia są zdewastowane lub uszkodzone zbiorniki paliw. W zależności od

* Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, Opole
** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, Opole

uksztaltowania terenu, materiały ropopochodne wraz z wodami gruntowymi przedostają się do cieków wodnych, stając się bezpośrednim zagrożeniem dla ujęć wody pitnej. Często dochodzi do skażenia gruntów przekraczającego znacznie dopuszczalne normy (Hac, 1992). Biodegradacja substancji ropopochodnych ze skażonych gruntów może w przyszłości stać się jedną z bardziej skutecznych i ekonomicznie opłacalnych metod ich-detoksykacji.

Celem przedstawionych badań było określenie możliwości prowadzenia biodegradacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi w dużej skali laboratoryjnej przy współdziałaniu autochtonicznej mikroflory. Z dotychczasowych badań wynika, że właśnie mikroflora autochtoniczna jest najbardziej przydatna w procesach biodegradacji, ponieważ jest wstępnie zaadaptowana do substancji toksycznych zawartych w badanym materiale (Fewson, 1988; Rustemov i in., 1992; Selifonov i in., 1991).

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Wyizolowanie autochtonicznej mikroflory z gruntu

Izolację autochtonicznej mikroflory z gruntu prowadzono, stosując jako pierwszą pożywkę wysterylizowany ekstrakt glebowy uzyskany z przeznaczonego do badania gruntu, pochodzącego z okolic stacji benzynowej (Belayev i in., 1990). Ekstrakt ten zaszczerpiono zanieczyszczonym gruntem i napowietrzając, inkubowano przez 10 dni w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 30°C. Następnie uzyskana hodowlę kilkakrotnie pasażowano do zmodyfikowanej pożywki Kojima (Kojima i in., 1961). Modyfikacja pożywki polegała na eliminacji ekstraktu drożdżowego, w miejsce którego dodano 5% substancji ropopochodnych, uzyskanych z badanego gruntu. Każdorazowo hodowlę inkubowano przez okres 10 dni w temperaturze 30°C. Przed każdorazowym pasażowaniem oznaczano w aparacie Warburga aktywność biologiczną mikroflory wyizolowanej z gruntu i określano liczbę mikroorganizmów w 1 cm³. Hodowla uzyskana po 7 pasażowaniu zawierała około 10⁹ komórek bakterii w 1 cm³ i uznano ją za wystarczająco aktywną do prowadzenia procesu.

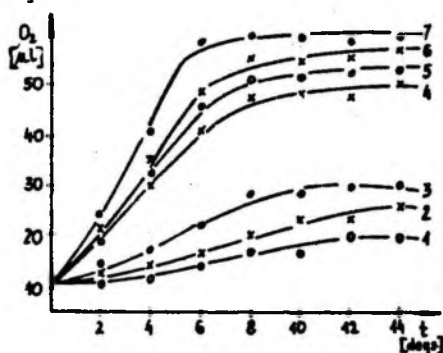
2.2. Biodegradacja gruntu

Proces prowadzono w zbiorniku szklanym, poj. 0,1 m³, do którego wprowadzono 0,05 m³ gruntu, zawierającego 3,587 g substancji ropopochodnych na 1 kg suchej masy gruntu. Następnie dodano 0,025 m³ rozdrobnionej kory drzewnej, 0,1 kg nawozu NPK i 0,1 kg saletrzaku. Tak przygotowaną przyzmę zroszono 0,005 m³ uzyskanej wcześniej hodowli bakterii, zawierającej około 10⁹ komórek w 1 cm³ i przysypano 0,02 m³

rozdrobnionej kory, pełniacej rolę biofiltru powietrza. Układ doświadczalny napowietrzano od dołu pompką akwaryjną, z góry przykryto go folią polietylenową w celu zmniejszenia parowania. Doświadczenie prowadzono przez 3 miesiące w temperaturze pokojowej. Co 2 tygodnie pobierano próbkę ziemi do oznaczeń analitycznych. Oznaczano ilościowo substancje ropopochodne, wykorzystując chromatografię gazową. W dniach poboru próbek kontrolowano w aparacie Warburga aktywność biologiczną mikroflory zawartej w badanym gruncie.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Aktywność biologiczną mikroflory wyizolowanej z badanego gruntu po kolejnych pasażach przedstawiono na rys.1.



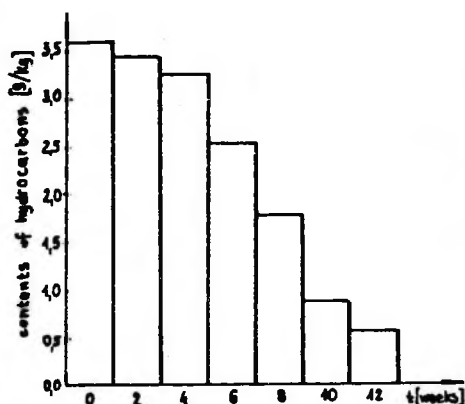
Rys. 1. Aktywność biologiczna bakterii w hodowlach po kolejnych pasażach
Fig. 1. Biological bacteria activity in the succession culture

Aktywność biologiczną w omawianym procesie określano jako ilość μl tlenu pobrana w ciągu 1 godziny przez 1 cm^3 hodowli. Z przebiegu krzywych wynika, iż wyizolowana z gruntu flora bakteryjna po 4 pasażowaniu miała już wysoką aktywność, która wzrastała tylko nieznacznie w czasie 3 następných pasażowań. Aktywność biologiczna wyizolowanej mikroflory po 7 pasażowaniu osiągnęła maksimum w 6 dniu inkubowania, hodowla zawierała wtedy w 1 cm^3 około 10^9 komórek bakterii. Hodowli tej użyto do zaszczepienia przygotowanej przyzmy.

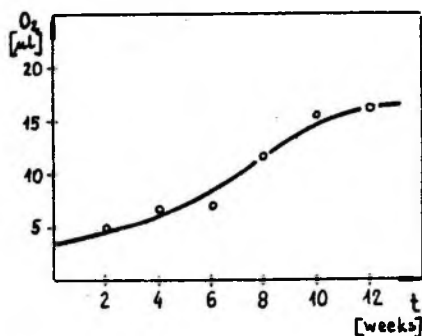
Na rys. 2 przedstawiono zmiany zawartości substancji ropopochodnych, w przeliczeniu na suchą masę gruntu, w kolejnych tygodniach prowadzenia procesu.

Analizując przedstawiony wykres stwierdzono, że w 8 tygodniu trwania procesu biodegradacji uległo 50% substancji ropopochodnych zawartych w gruncie, a w 12 tygodniu 84,75%. Skażony grunt po 12-tygodniowym procesie biodegradacji zawierał więc 15,25% substancji ropopochodnych.

Równocześnie prowadzoną analizę aktywności biologicznej mikroflory zawartej w badanym gruncie zobrazowano na rys. 3.



Rys. 2. Zawartość substancji ropopochodnych w gruncie w poszczególnych tygodniach trwania procesu
 Fig. 2. Change of contents of hydrocarbons in the soil during the biodegradation process



Rys. 3. Aktywność biologiczna mikroflory w gruncie podczas procesu biodegradacji
 Fig. 3. Biological soil activity during the biodegradation process

Z przedstawionej krzywej wynika, że od 6 tygodnia trwania procesu następuje wzrost aktywności biologicznej mikroflory w gruncie. Równoczesny wzrost efektywności procesu biodegradacji dowodzi uaktywnienia się mikroflory bakteryjnej zawartej w badanym gruncie. Po 3 miesiącach proces przerwano, uważając grunt zawierający 0,547 g substancji ropopochodnych na 1 kg suchej masy gruntu za wystarczająco oczyszczony na tym etapie badań. Przebieg krzywej na rys. 3 sugeruje, że przedłużenie procesu może doprowadzić do jeszcze większego spadku stopnia skażenia gruntu.

Wyniki przedstawionych badań dowodzą możliwości prowadzenia procesu biodegradacji substancji ropopochodnych z gruntu przy współdziałaniu mikroflory autochtonicznej. Badania prowadzone ostatnio na świecie dowodzą, że mikroorganizmy wyizolowane z gleby doprowadzają do biodegradacji wielu połączeń organicznych, takich jak kwas 3-chlorobenzoesowy (Zaitzev, 1885), dibenzofuran (Selifonov i in., 1991), styren (Rustemov, i in., 1992), fenol (Łabużek, 1991). Do usuwania wymienionych związków ze środowiska preferowane jest stosowanie szczepów bakterii wyizolowanych z tego środowiska (Nazina, 1992). Szczepy te są wstępnie zaadaptowane do wysokich skażeń degradowanymi substancjami. Stosowanie szczepów muzealnych wymaga ich wstępnej adaptacji, co znacznie wydłuża proces (Farbiszewska in., 1989). W przedstawionych badaniach stosowano mikroflorę niezidentyfikowaną, która stanowi mieszaninę kilku szczepów. Mikroflora ta służyła w doświadczeniu jedynie do doprowadzenia do identyfikacji wzrostu mikroflory zawartej w skażonym

gruncie. Podobną rolę spełniało doprowadzane powietrze. Sam proces biodegradacji przebiegał pod wpływem rozwoju mikroflory zawartej w skażonym gruncie. Przedstawione w niniejszej pracy badania traktowano jako próbę pilotową. W dalszym toku badań należy doprowadzić do szczegółowej identyfikacji stosowanej mikroflory. Należy również doprowadzić do maksymalnego ograniczenia napowietrzania układu, gdyż doprowadzanie powietrza do gruntu jest bardzo niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Bakterie prowadzące biodegradację substancji ropopochodnych należą do organizmów aerobowych. Należy więc zoptymalizować warunki prowadzenia procesu oraz ukierunkować badania tak, by prowadzić proces biodegradacji substancji ropopochodnych bezpośrednio w skażonym gruncie bez konieczności jego przemieszczania.

4. WNIOSKI

1. Doprowadzanie mikroflory autochtonicznej i napowietrzanie gruntu skażonego substancjami ropopochodnymi powoduje wzrost aktywności biologicznej zawartej w nim mikroflory.

2. Mikroflora bakteryjna wyizolowana z gruntu skażonego substancjami ropopochodnymi powoduje biodegradację węglowodorów zawartych w tym gruncie.

3. W 3-miesięcznym procesie biodetoksykacji usunięto 84,75% substancji ropopochodnych zawartych w gruncie.

LITERATURA

- Alexander M., (1981), *Science*, 211, 132-138.
- Belayev S.S., Borzenov I.A., Milehina E.I., Tsarahtsion J.A., Ivanov M.W., (1990), *Mikrobiologia*, 59, 6, 1118.
- Cerniglia C.E., (1984), *Petroleum Microbiology*, Atlas R.M. (ed.) New York, 99-128.
- Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A., (1988), *Rudy Metale*, 33, 11, 422.
- Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A., (1989), *Rudy Metale*, 34, 1, 8.
- Fewson C.A., (1988), *Tibtech.*, 6, 148-153.
- Gibson D.T., Subramanian V., (1984), *Microbiology degradation of organic compounds*, Gibson D.T. (ed.), New York, Dekker Inc, 181-252.
- Hac B., (1992), *Warunki geologiczne i stopień zanieczyszczenia lotniska w Brzegu*. Sympozjum Urzędu Rejonowego w Brzegu.
- Kojima Y., Itada N., Hayaishi O., (1961), *Journal Biological Chemistry*, 193, 265-276.
- Labużek S., (1991), *Biotechnologia*, 3-4, (13-14), 90-101.

Meinck F., Stoff M., Kohschutter H., (1975), *Ścieki przemysłowe*, Warszawa, Arkady.

Nazina T.N., Ivanov A.E., Błagov A.V., (1992), *Mikrobiologia*, 61, 2, 316.

Rustemov S.A., Gołowlewa L.A., Alieva R.M., Baskunov B.P., (1992), *Mikrobiologia*, 61, 1, 5.

Selifonov S.A., Slepkin A.V., Adanin V.M., Nefedova M.Y., Starovoitov I.J., (1991), *Mikrobiologia*, 60, 6, 67.

Zaitzev G.M., Baskunov B.P., (1985), *Mikrobiologia*, 54, 2, 203.

Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., (1993) Biodegradation of hydrocarbons poisoning ground, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 219-224 (Polish text)

In the paper the authors present a preliminary report on the biodegradation of hydrocarbons present in the soil. The experiment was carried out on a large laboratory scale with the use of a mixture of aerobic strains of bacteria singled out from the tested soil. The main result concerns 84.75% removal of hydrocarbons from the ground samples during 3 months.

Wojciech NATANEK*, Czesław MAZANEK*, Andrzej JAROSIŃSKI*

ZASTOSOWANIE BENTONITU DO BRYKIETOWANIA KONCENTRATÓW MIEDZI

Przedstawiono możliwości zastosowania surowca bentonitowego o dużej zawartości smektytu z kopalni bazaltu Męcinka jako podstawowego składnika lepiszcza w procesie brykietowania koncentratów miedziowych. Stosowane lepiszcze to zawiesina bentonitu w wodzie z dodatkiem aktywatora. Najlepsze wyniki osiągnięto dla próbek z 10 % zawartością lepiszcza składającego się z bentonitu, żużłu posulfitowego i wody w stosunku 1:1:1.

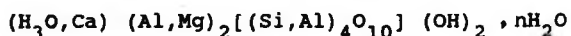
1. WSTĘP

Powszechnie stosowanym lepiszczem do brykietowania koncentratów miedziowych jest żug posulfitowy, powstający jako produkt odpadowy z przemysłu celulozowego. Ilość otrzymywanego obecnie żużłu posulfitowego przez przemysł krajowy ulega zmniejszeniu, co powoduje pogłębienie deficytu tego surowca na potrzeby przemysłu miedziowego.

Od wielu lat prowadzone są badania nad częściowym lub całkowitym wyeliminowaniem żużłu posulfitowego jako lepiszcza koncentratów miedziowych. W literaturze cytowane są sposoby brykietowania powyższych koncentratów z zastosowaniem melasy, szkła wodnego (Iwanciw, 1977), wapna, wiskozy oraz różnych substancji organicznych (Rutkowski, 1973; 1983) czy też siarczynu żelaza (II) z żugiem posulfitowym (Mill, 1984). Wyżej wymienione substancje nie znalazły jednak praktycznego zastosowania zarówno ze względów ekonomicznych, jak i technologicznych.

Znane są wiążące własności bentonitów oraz surowców pokrewnych, takich jak zwietrzeliny bazaltowe i haloizytowe (Rutkowski, 1984). W Instytucie Odlewnictwa w Krakowie opracowano sposób wykorzystania bentonitu jako lepiszcza do mas formierskich (Gawlikowska, 1988). Zdolności adsorpcyjne i wiążące surowców bentonitowych wynikają z ich budowy krystalograficznej oraz ilości i rodzaju domieszek. Ogólnie panuje pogląd, że aktywnym składnikiem omawianych surowców ilastych jest smektyt - montmorylonit - o strukturze pakietowej trójwarstwowej wyrażonej sumarycznym wzorem

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



Z tego wzoru wynika, że montmorylonit charakteryzuje się szczególną tendencją do tworzenia podstawień izomorficznych. Podstawienia izomorficzne w sieci krystalograficznej są przyczyną zachwiania równowagi energetycznej kryształów, nadając im specyficzne właściwości powierzchniowe.

W ostatnich latach została opracowana i udokumentowana przez Oddział Dolnośląskiego Państwowego Instytutu Geologicznego we Wrocławiu obecność bentonitu w złożach bazaltu w kopalni Męcinka (Dyjor, 1991). Surowiec ten należy do minerałów ilastych z grupy smektytu (montmorylonitu) o zawartości smektytu w granicach 70-95%. Ponadto zawiera on domieszki kaolinitu w ilościach 5-10% oraz tlenki żelaza od 4,36 do 17,63% Fe_2O_3 .

Bentonit powstał w wyniku wietrzenia chemicznego grubych pokryw tufów i tufitów bazaltowych, tworząc pokłady o miąższości do 60 m współwystępujące ze złożami bazaltu w rejonie Dolnego Śląska (Dyjor, 1991). Zasoby tego surowca szacuje się na około 1,5 mln Mg, jego cena w roku 1992 kształtowała się na poziomie 160 tys. zł/Mg. Duże zasoby tego surowca oraz usytuowanie złóż w pobliżu polskiego zagłębia miedziowego stwarzają możliwość ekonomicznego wykorzystania bentonitu w charakterze lepiszcza koncentratów miedziowych.

Z powyższych uwag wynika cel niniejszej pracy, a mianowicie określenie przydatności bentonitu ze złoża Jawor-Męcinka jako lepiszcza do brykietowania koncentratów miedzi.

2. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH SUROWCÓW

W badaniach stosowano bentonit, żug posulfitowy oraz koncentrat miedzi, pobrany bezpośrednio z linii produkcyjnej Huty Miedzi Legnica.

Surowiec bentonitowy pochodził z poziomu 222 kopalni Męcinka. Jego przeciętny skład chemiczny podano w tabeli 1. Analiza rentgenograficzna wykazała obecność montmorylonitu jako fazy podstawowej oraz hematytu. Z fazowej analizy jakościowej oraz składu chemicznego wynika, że zawartość montmorylonitu wynosi ponad 70%, hematytu natomiast około 15%. Określono także zdolność powyższego surowca do pęcznienia według Rutkowskiego (1971), wyrażając ją jako wielkość objętości sedymentacyjnej, wartość ta wynosiła 220%.

Do sporządzenia zawiesiny stosowano bentonit po uprzednim rozdrobieniu do ziarn poniżej 0,10 mm. Stosowany żug posulfitowy zawierał do 55% wody, gęstość właściwa wynosiła $1,24g/cm^3$, a pH 6. Koncentrat miedziowy pochodził z Huty Legnica, jego średni skład

chemiczny jest następujący: Cu - 23%, SiO₂ - 18%, Fe - 4%, CaO - 8%, MgO - 6%, Al₂O₃ - 6%, S - 7% oraz C - 6%.

Tabela 1. Średni skład chemiczny bentonitu z kopalni Męcinka
Average chemical composition of bentonite from Męcinka mine

Symbol składnika	Zawartość (%wag.)
Straty prażenia	16,78
Al ₂ O ₃	16,12
SiO ₂	39,35
Fe ₂ O ₃	15,90
MgO	2,48
CaO	2,70
BaO	0,08
MnO	0,21
TiO ₂	3,26
K ₂ O	0,71
Na ₂ O	0,36
P ₂ O ₅	1,08
Suma	99,03

3. METODYKA BADAŃ

Badania właściwości wytrzymałościowych wykonano na próbkach sporządzonych z koncentratu miedziowego, do którego jako lepiszcze wprowadzano bentonit, żug posulfitowy i wodę. Poszczególne próbki różniły się zawartością wody i żugu posulfitowego w stosunku do ilości bentonitu. Mając zadany stały stosunek bentonitu, wody i żugu posulfitowego, zmieniano ilość lepiszcza w stosunku do masy koncentratu miedziowego w celu określenia optymalnej ilości lepiszcza. Założono, że zawartość lepiszcza w stosunku do masy koncentratu miedziowego nie może przekroczyć 15%.

Sposób przygotowania próbek był następujący: koncentrat mieszano z lepiszczem, które przygotowywano w formie zawiesiny tak, aby zawartość wilgoci w całej masie nie przekraczała 10%. Tak przygotowaną mieszankę suszono w temperaturze 70^o C do zawartości wilgoci 5%. Wyszuszoną masę formowano w walce o wymiarach $\phi=2$ cm i $h=2$ cm. Otrzymane walce suszono na powietrzu przez jeden dzień, a następnie poddawano badaniom wytrzymałościowym na ściskanie. Dla każdego składu określano wytrzymałość mechaniczną na ściskanie R_c^w co najmniej dla ośmiu próbek.

4. WYNIKI POMIARÓW I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 2. Jako kryterium przydatności lepiszcza w procesie brykietowania koncentratów miedziowych

Tabela 2. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie próbek w zależności od ilości i rodzaju lepiszcza
The influence of amount and kind of binding material on the mechanical compressive strength

§ udział dodatku w stosunku do koncentratu miedziowego oraz jego skład	Średnia wytrzymałość na ściskanie (MPa)	σ	W
12% lepiszcza z bentonitu, żugu i wody w stosunku 0,7:0,3:0,5	25,09	2,433	0,097
10% lepiszcza z bentonitu, żugu i wody w stosunku 0,7:0,3:0,5	30,96	3,328	0,107
7% lepiszcza z bentonitu, żugu i wody w stosunku 0,7:0,3:0,5	32,03	1,875	0,058
10% lepiszcza z bentonitu i wody w stosunku 1:1	26,55	2,601	0,098
15% lepiszcza z bentonitu żugu i wody w stosunku 1:0,5:0,5	25,00	2,525	0,101
12% lepiszcza z bentonitu żugu i wody w stosunku 1:1:0,5	38,13	2,771	0,073
10% lepiszcza z bentonitu żugu i wody w stosunku 1:1:0,5	37,89	3,115	0,082
7% lepiszcza z bentonitu żugu i wody w stosunku 1:1:0,5	37,50	2,562	0,068
10% lepiszcza z bentonitu żugu i wody w stosunku 1:1:1	44,90	2,888	0,064
5% lepiszcza z żugu i wody w stosunku 1:1	26,26	2,285	0,087
10% lepiszcza z żugu i wody w stosunku 1:1	39,64	2,267	0,057

σ - odchylenie standardowe

W - współczynnik zmienności

przyjęto wartość wytrzymałości mechanicznej na ściskanie. W warunkach przemysłowych badania te polegają na zrzucie 20 brykietów na stalową płytę z wysokości 2 m i ocenie ich odporności na uderzenie (Rychły, 1967). Z danych uzyskanych podczas prób w skali ćwierćtechnicznej przez pracowników Instytutu Metali Nieżelaznych wynika, że pomiędzy powyższymi wielkościami (Kurek, 1992) istnieje prosta zależność. Z zależności tej wynika, że w pierwszym przybliżeniu oceny przydatności lepiszcza można dokonać na podstawie mechanicznej wytrzymałości próbek na ściskanie.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki z lepiszczem, w skład którego wchodziły: bentonit, żug posulfitowy i woda w stosunku 0,7:0,3:0,5, charakteryzują się zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej na ściskanie wraz ze zmniejszeniem ilości lepiszcza w zakresie od 7 do 12%. Maksymalną wytrzymałość uzyskano dla próbki zawierającej 7% lepiszcza, jej wartość wynosiła 32,03 MPa.

W przypadku próbek z lepiszczem zawierającym bentonit, żug posulfitowy i wodę w stosunku wagowym 1:1:0,5 stwierdzono, że ich wytrzymałość mechaniczna na ściskanie wynosi 38 MPa i nie zależy od zawartości wprowadzanego lepiszcza w zakresie od 7 do 12%. Dopiero dodatek lepiszcza w ilości 15% powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie, osiągając wartość 25 MPa. Próbki sporządzone tylko z bentonitu i wody charakteryzują się niższą wytrzymałością na ściskanie, osiągając wartość 26,55 MPa, co praktycznie odpowiada wartościom wytrzymałości próbek z 5% dodatkiem żugu posulfitowego. Największą wytrzymałością na ściskanie cechują się próbki otrzymane z 10% dodatkiem lepiszcza składającego się z bentonitu, żugu posulfitowego i wody w stosunku 1:1:1. Wytrzymałość na ściskanie w tym przypadku wynosi 44,9 MPa. Dla celów porównawczych określono wytrzymałość próbki z 10% dodatkiem żugu posulfitowego. Wynosi ona 39,64 MPa. Skład próbki odpowiada składowi stosowanemu w procesie brykietowania koncentratów miedziowych przez polskie huty miedzi.

Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej zostały zweryfikowane w skali ćwierćtechnicznej w Zakładzie Doświadczalnym Hutnictwa Miedzi w Legnicy (Kurek, 1992). W próbach tych mieszano koncentrat miedziowy z 10% dodatkiem lepiszcza, sporządzanego z surowca bentonitowego, żugu posulfitowego oraz wody w proporcji wagowej 1:1:1. Koncentraty z lepiszczem w postaci zawiesiny kierowano do mieszadła jednowałowego. Po ujednorodnieniu mieszanki i częściowym wysuszeniu sporządzano brykiety, stosując następujące ciśnienia; 10 i 15 MPa. W zależności od ciśnienia formowania brykietów 80% z nich spełniało wymagania dla 10 MPa, zaś dla 15 MPa 90%. Zgodnie z normą zakładową, 75% brykietów powinno nie ulegać zniszczeniu mechanicznemu.

5. WNIOSKI

1. Surowiec bentonitowy z kopalni Męcinka charakteryzuje się dobrymi właściwościami wiążącymi i może być wykorzystany do sporządzania lepiszcza do brykietowania koncentratów miedzi.

2. Stosowane lepiszcze musi być w postaci zawiesiny wodnej z dodatkiem aktywatora - żugu posulfitowego.

3. Ilość lepiszcza nie powinna przekraczać 10% w stosunku wagowym do koncentratu, a zawartość wilgoci w masie przed formowaniem nie może być większa niż 5%.

4. Uzyskane dane mogą posłużyć jako dane wyjściowe do opracowania parametrów procesu brykietowania w warunkach przemysłowych.

Autorzy kontynuują badania nad całkowitym zastąpieniem aktywatora bentonitu, jakim jest żug posulfitowy, innymi substancjami.

LITERATURA

- Dygor S., Kościółko H., (1991), Ocena możliwości wykorzystania zwietrzelin bentonitowych ze złoża bazaltu Javor-Męcinka, Mat. Arch.PIG Wrocław.
- Dygor S., Kościółko H., (1991), Bentonitowe i haloizytowe zwietrzeliny bazaltowe Dolnego Śląska i kierunki ich wykorzystania, Technika Poszukiwań Geologicznych Geosynoptyka i Geotermia, 5-6, Wrocław.
- Gawlikowska M. et al., (1988), Prace dokumentacyjne dotyczące eksploatacji złóż zwietrzałych bazaltów bentonitowych i ich przerobka, Mat.Arch.Inst. Odlewnictwa w Krakowie.
- Iwanciw E., (1977), Pat.PRL nr 93195.
- Mill B., (1984), Pat.PRL nr 127131.
- Rutkowski M., Stajszczyk K., (1971), Badania przydatności krajowych ilów bentonitowych jako surowców do produkcji ziem odbarwiających i mas formierskich, Prace Naukowe Inst.Chemii i Technologii Nafty i Węgla, Politechnika Wrocławska, nr 4.
- Rutkowski M., (1973), Pat. PRL nr 73324.
- Rutkowski M., Więckowska I., (1983), Możliwości ograniczenia emisji szkodliwych substancji do atmosfery z procesu przerobu koncentratów miedziowych, Przem.Chem., 9.
- Rutkowski M., (1984), Pat. PRL nr 118942.
- Rychły J., Ciupka Z., Zakrzewski A., (1967), Badania nad brykietowaniem koncentratów miedzi, Rudy i Metale Nieżelazne, 1.
- Natanek W., Mazanek Cz., Jarosiński A., (1993), Application of smectite to briquetting copper concentrates, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, s. 225-230 (Polish text)

The paper presents the possible application of smectite from Męcinka mine as a binding material for briquetting copper concentrates. The binding material consists of water slurry of bentonite and the activator. The obtained results may be used for planning industrial-scale tests.

Ludwik DOMKA*, Bogdan MARCINIEC**

MODYFIKOWANE KAOLINY ZE ZŁOŻA TUROSZOWSKIEGO JAKO NAPEŁNIACZE ELASTOMERÓW

Podano wyniki badań nowego kaolinu pochodzącego ze złoża zalegającego pod pokładem węgla brunatnego w Turoszowie. Wykonano podstawowe analizy chemiczne i fizykochemiczne tego kaolinu. Oczyszczone na drodze suchej kaoliny poddano powierzchniowej modyfikacji przy użyciu silanowych czynników proadhezyjnych. Otrzymane napełniacze kaolinowe testowano w mieszankach kauczukowych oraz w poliuretanach. Kaoliny ze złoża turoszowskiego porównywano z powszechnie stosowanymi w Polsce kaolinami z Niecki Bolesławieckiej.

1. WSTĘP

Kaolin należy do najtańszych napełniaczy mieszanek gumowych, dlatego jest chętnie i powszechnie stosowany w przemyśle gumowym. W mieszankach gumowych kaolin spełnia jednak nie tylko funkcję napełniacza obniżającego cenę wyrobów, ale ma również szereg właściwości, które wyróżniają go spośród innych napełniaczy i czynią niezastąpionym w odniesieniu do wielu mieszanek (Domka, 1990). Do takich cech należy zaliczyć jego jasną barwę, stosunkowo małą gęstość, odporność na rozcieńczone kwasy i zasady, działanie usztywniające i wzmacniające w mieszankach gumowych i nadawanie gumie odporności na ścieranie (Domka, 1983).

Błaszczkowy kształt cząstek kaolinitu zawartego w kaolinie ma charakterystyczny wpływ na własności surowych mieszanek gumowych. W wyniku działania sił zgniatających na mieszanke podczas jej walcowania, kalandrowania lub wytłaczania, układ cząstek kaolinu w mieszance nie jest całkowicie nieuporządkowany, lecz w pewnym stopniu zorientowany. Stąd wynikają dostrzegalne właściwości anizotropowe mieszanek i wulkanizatów. Mieszanki gumowe w stanie surowym odznaczają się stałością zachowania kształtów, są jednak suche w dotyku, a wulkanizaty z nich otrzymane stosunkowo mało elastyczne. Kaolin może być przyczyną wykwitania (zapecherzenia) surowych mieszanek.

* Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Kaolin używany jest w dużych ilościach do wszystkich tanich mieszanek, od których wymaga się odporności na scieranie, a więc przeznaczonych na takie wyroby, jak np. obcasy zelówek, obuwie, wykładziny podłogowe, bieżniki opon rowerowych i taśm przenośnikowych (Domka, 1983). Usztywniające działanie kaolinu w mieszance gumowej wykorzystywane jest w produkcji węży, dętek, sznurów wytłaczanych, pierścieni. Ze względu na nieszkodliwość dla zdrowia kaolin jest stosowany do wyrobu artykułów sanitarnych, sprzętu domowego, zabawek itp. Odporność kaolinu na kwasy umożliwia stosowanie go do mieszanek ebonitowych, wykładzin antykorozyjnych, niektórych artykułów technicznych i odzieży ochronnej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Badaniom poddano dwa rodzaje kaolinów: kaolin turoszowski oraz, w celach porównawczych, kaolin stosowany w przemyśle gumowym pochodzący ze złoża bolesławieckiego (oznaczony symbolem KOG-kaolin do gumy) (Domka, 1990). Kaolin turoszowski wstępnie wzbogacono na sucho. Kaolin poddawano mieleniu w młynach wyposażonych w separatory powietrzne w celu usunięcia krzemionki i zanieczyszczeń gruboziarnistych. Następnie kaolin przesiewano przez sito 0,3 μm .

Do modyfikacji powierzchni kaolinów zastosowano następujące związki proadhezyjne firmy Union Carbide (Krysztafkiewicz, 1989): A-189- γ -merkaptopropylo-trimetoksy-silan, A-174- γ -metakryloksypropylo-trimetoksy-silan, A-1120-N- β -(aminoetylo)- γ -aminopropylo-trimetoksy-silan-(aminosilan) oraz syntezowane w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej silany zawierające siarkę: odpowiedniki Si-69 firmy Degussa - tetrasiarcezek bis-3-trietoksy-sililopropylo (tetra-siarcezek) i A-189 Union Carbide, których produkcja jest wdrażana aktualnie w firmie polskiej - Unisil: γ -merkaptopropylo-trimetoksy-silan-(merkaptosilan I) γ -merkaptopropylo-trietoksy-silan-(merka-tosilan II).

2.2. Opis badań

Kaoliny użyte do badań przesiano przez sito o średnicy oczek 63 μm . Zawartość cząstek gruboziarnistych uniemożliwia użycie kaolinu jako napełniacza do mieszanek gumowych o dobrej jakości. W szczególności gruboziarniste zanieczyszczenia powodują obniżenie wytrzymałości gumy na rozciąganie, pęknięcie podczas zginania, a także trudności natury

technicznej, jak np. tępienie noży i wykrojników, niszczenie dysz wytłaczarek, ścian wewnętrznych mieszarek itp. (Kraus, 1965).

Powierzchnię właściwą kaolinów wyznaczano metodą chromatograficzną (Paryjczak, 1975) z zachowaniem następujących parametrów: naważka 0,002g, temperatura desorpcji 260°C, ciśnienie podczas desorpcji 10⁻¹ mmHg, gaz absorbowany azot, temperatura desorpcji azotu 195 °C.

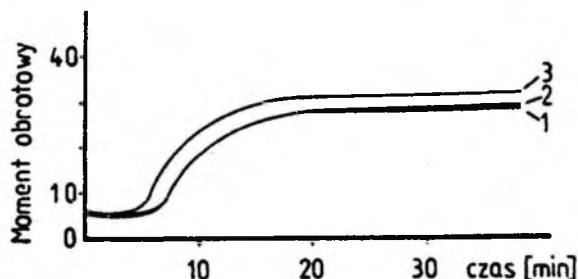
Ciężar nasypowy oznaczono za pomocą wolometru elektromagnetycznego WE-5. Stopień białości mierzono leukometrycznie z wykorzystaniem świeżo wyprażonego BaSO₄ jako wzorca białości. Oznaczono również chłonność wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyli przez powierzchnię badanych kaolinów (Katz, 1978).

Prowadzono badania mikroskopowe w celu określenia stopnia rozdrobnienia z podziałem na poszczególne frakcje (Krysztafiewicz, 1981). Strukturę krystaliczną napełniaczy kaolinowych oznaczono metodą dyfraktometryczną. Dyfraktogramy wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego typ TUR, wyposażonego w horyzontalny goniometr.

Do modyfikacji powierzchni kaolinów w skali laboratoryjnej i półtechnicznej zastosowano mieszarkę własnej konstrukcji (Domka, 1982; Domka, 1983). Modyfikację prowadzono przy użyciu od 1 do 3 cz. wag. związków proadhezyjnych na 100 cz. wag. kaolinu. Związki proadhezyjne o pożądanym stężeniu przygotowano w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych. Merkapto-, metakryloksy- i amino—silany rozpuszczono w mieszaninie woda-alkohol metylowy w stosunku 5:1, natomiast tetrasiarceczek bis-3-trietoksysililopropylu Si-69 w tetrachlorku węgla. Silany rozpuszczono w mieszaninie woda-alkohol metylowy w stosunku 5:1. Istotną sprawę stanowi dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kaolinu. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kaolinu do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (około 100 cm³ roztworu związku proadhezyjnego na 1 kg kaolinu).

Mieszanki kauczukowe w warunkach laboratoryjnych wykonywano na walcierce o następujących parametrach: średnica walców 8 cm, długość walców 16 cm, frykcja 1,1-1,0, liczba obrotów 18/min, temperatura walców 70 °C. Skład mieszanki był następujący: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100cz.wag.; kwas stearynowy, 2 cz.wag.; żywica kumaronowo-indenowa, 6 cz.wag.; ZnO, 5cz.wag.; kaolin 50 cz.wag.; przyspieszacz D, 1,20 cz.wag.; przyspieszacz DM, 0,60 cz.wag; siarka, 1,0 cz.wag. Mieszankę wykonywano w ten sposób, że kauczuk uplastyczniano na obracających się i ogrzanych walcach, a następnie dodawano kolejno składniki mieszanki. Po wymieszaniu wszystkich składników, mieszanki leżakowały przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie poddawano je wulkanizacji.

Wulkanizację prowadzono w temperaturze 145 °C. Warunki wulkanizacji ustalono na drodze doświadczalnej za pomocą reometru oscylacyjnego (rys. 1). Otrzymane gumy poddawano badaniom fizykomechanicznym.



Rys. 1 Krzywe reometryczne przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych napełnionych badanymi kaolinami (czas wulkanizacji 25 min), 1 - kaolin bolesławiecki KOG, 2 - kaolin turoszowski niemodyfikowany, 3 - kaolin turoszowski modyfikowany, 1 cz.wag. A-189

Fig. 1 Reometric curves for vulcanization of rubber blends filled with kaolins examined; 1 - kaolin from Bolesławiec (KOG) 2 - kaolin from Turoszów (unmodified) 3 - kaolin from Turoszów (modified with 1 part per weight. A-189)

W badaniach technologicznych wykonanych w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Stomil w Poznaniu stosowano badane kaoliny w mieszankach o składzie: kauczuk butadienowo-styrenowy Ker-1500, 100 cz.wag.; kwas stearynowy, 2 cz.wag.; ZnO, 5 cz.wag.; badany kaolin, 28 cz.wag.; żywica kumaronowo-indenowa 6, cz.wag.; przyspieszacz D, 1,3 cz.wag.; przyspieszacz DM, 0,7 cz.wag.; siarka, 2,0 cz.wag.

Otrzymywane modyfikowane i niemodyfikowane kaoliny testowano również w mieszankach poliuretanowych. Polimer uretanowy otrzymywano metodą dwuetapową prepolimerową (Domka, 1993). Prepolimer otrzymywano w wyniku reakcji addycji diizocyjanianu toluilenu z glikolem polioksypropylenowym w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu w przeliczeniu na grupy funkcyjne NCO:OH = 2:1. Syntezę prowadzono w temp. 50 °C w czasie 2 h przy ciągłym mieszaniu. Na podstawie zawartości wolnych grup NCO obliczono ilość triolu polioksypropylenowego potrzebnego do sieciowania prepolimeru. Obliczono ilość triolu wprowadzono w reaktorze do prepolimeru i dodawano katalizator - oleinian fenylortęci w ilości 0,3%. Napełniacz (kaolin) wprowadzono do prepolimeru w trakcie sieciowania. Zawartość napełniacza przeliczono w stosunku do ogólnej masy polimeru. Po zakończeniu reakcji polimer wlewano do formy i pozostawiono do sezonowania na okres 1 doby.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 1-6. Kaolin turowski wzbogacony metodą suchą oraz kaolinu KOG (powszechnie stosowany w przemyśle gumowym) mają zbliżone właściwości fizykochemiczne (tabela 1).

Tabela 1

Charakterystyka kaolinów
Characteristics of kaolins

Lp	Skład chemiczny	Kaolin	
		turowski (wzbogacony)	bolesławiecki (KOG)
1	Straty prażenia [%]	10,37	9,02
2	SiO ₂ [%]	54,83	50,55
3	Al ₂ O ₃ [%]	29,71	34,64
4	Na ₂ O [%]	0,56	-
5	K ₂ O [%]	1,78	-
6	Fe ₂ O ₃ [%]	0,33	0,60
7	MnO [%]	0,0021	0,0010
8	CuO [%]	0,00056	0,00035
9	TiO ₂ [%]	-	-
10	CaO [%]	-	0,18
11	MgO [%]	-	0,25
12	Pozostałość nierozpusz. w HCl, nie mniej niż [%]	96,7	-
13	Odsiew na sicie 0,063 mm [%]	0,3	0,1
14	pH zawiesiny wodnej	-	6,52

Kaolin turowski wzbogacony metodą suchą odznacza się większą powierzchnią właściwą (tabela 2) oraz co, jest z tym bezpośrednio związane, nieco wyższą chłonnością ftalanu dibutyłu. Stopień białości jest porównywalny w obu typach kaolinów. Stopień rozdrobnienia (tabela 3) jest podobny, jednak w przypadku kaolinu turowskiego znajduje się nieco mniej frakcji poniżej 2 μm. Wpływa to na pogorszenie parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów.

Nie pokazane w tej pracy wyniki badań dyfraktometrycznych kaolinów pobranych w czterech punktach złoża wykazały, że różnią się one w niewielkim stopniu. Wszystkie próbki wzbogaconego na sucho kaolinu odpowiadają frakcjom kaolinitu i muskowitu. Pewne różnice w

Tabela 2

Podstawowe parametry fizykochemiczne badanych kaolinów
Fundamental physicochemical parameters of kaolins examined

Napełniacz	Powierzchnia właściwa	Gęstość	Gęstość nasypowa	Gęstość usadowa	Chłonność wody	Chłonność ftalanu dibutyli	Stopień białości
	[m ² /g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/100g]	[g/100g]	[%]
Kaolin bolesławiecki (KOG)	10,8	2,58	296,0	639,3	220	210	71,0
Kaolin turoszowski (wzbogacony)	14,1	2,60	301,8	642,9	180	220	71,9
Kaolin turoszowski modyfikowany:							
+ 2cz. A-189	-	2,60	296,5	640,0	170	230	-
+ 2cz. merkaptosilanu I	-	2,60	297,1	641,2	160	230	-
+ 2cz. merkaptosilanu II	18,2	2,60	297,5	641,5	160	240	-
+ 2cz. Aminosilanu	-	2,60	-	-	190	210	-
+ 2cz. A-174	-	2,60	-	-	160	230	-
+ 2cz. tetra-siarczku silanu	-	2,60	-	-	160	230	-

Tabela 3

Stopień rozdrobnienia kaolinów oznaczony metodą Sartoriusa
Degree of kaolin powdering determined by Sartorius method

Kaolin	% frakcji (wag.) średnio				
	< 45μm	< 20μm	< 10μm	< 5μm	< 2μm
kaolin bolesławiecki (KOG)	99,98	95,50	91,52	48,21	25,70
kaolin turoszowski wzbogacony na sucho	99,15	95,35	89,45	44,15	21,52

intensywności poszczególnych pasm dla badanych kaolinów świadczą o tym, że najprawdopodobniej obecna jest faza amorficzna.

Badania mikroskopowo-elektronowe kaolinu turoszowskiego modyfikowanego i niemodyfikowanego różnymi związkami proadhezyjnymi dowiodły (tabela 4-6), że wszystkie próbki, oprócz znacznej ilości fazy drobnokrystalicznej, zawierają pewną ilość dużych kryształów. Fakt ten wpływa na obniżenie parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów napełnionych tymi kaolinami. Modyfikacja powierzchni kaolinu w zasadzie nie zmienia wielkości powierzchni właściwej, przyczynia się natomiast do poprawy morfologii jego cząstek.

Tabela 4

Właściwości fizykochemiczne wulkanizatów napełnionych różnymi odmianami kaolinów

Physicomechanical properties of vulcanizates filled with different types of kaolins

Parametr		Wulkanizat z kaolinem KOG	Wulkanizat z kaolinem turoszowskim
Kaoliny niemodyfikowane			
M-100	MPa	1,3	1,2
M-200	MPa	2,3	1,4
M-300	MPa	3,1	1,7
Rr	MPa	4,3	4,6
Er	‡	415	455
Et	‡	9	22
Kaoliny modyfikowane + 2cz.wag, silanu A-189			
M-100	MPa	2,2	1,5
M-200	MPa	4,3	2,7
M-300	MPa	5,7	3,2
Rr	MPa	5,7	5,5
Er	‡	390	470
Et	‡	2	10
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. aminosilanu			
M-100	MPa	2,9	1,2
M-200	MPa	4,5	1,8
M-300	MPa	5,7	2,8
Rr	MPa	6,3	5,0
Er	‡	425	425
Et	‡	2	13
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. tetrasiarczku silanu			
M-100	MPa	-	1,6
M-200	MPa	-	3,0
M-300	MPa	-	3,8
Rr	MPa	-	4,2
Er	‡	-	455
Et	‡	-	6
Kaoliny modyfikowane + 3cz. wag. tetrasiarczku silanu			
M-100	MPa	-	2,4
M-200	MPa	-	4,1
M-300	MPa	-	4,9
Rr	MPa	-	7,8
Er	‡	-	840
Et	‡	-	15
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. merkaptosilanu I			
M-100	MPa	-	1,9
M-200	MPa	-	3,7
M-300	MPa	-	4,6
Rr	MPa	-	4,7
Er	‡	-	420
Et	‡	-	10
Kaoliny modyfikowane + 2cz. wag. merkaptosilanu II			
M-100	MPa	-	1,5
M-200	MPa	-	2,8
M-300	MPa	-	3,6
Rr	MPa	-	4,6
Er	‡	-	525
Et	‡	-	10

Tabela 5

Właściwości fizycznomechaniczne poliuretanów napełnionych badanymi kaolinami niemodyfikowanymi i modyfikowanymi (30 cz. wag. napełniacza w mieszance uretanowej)

Physicomechanical properties of polyurethanes filled with unmodified and modified kaolins examined

Napełniacz	M-100 [MPa]	Rr [MPa]	Er [%]	H [%]
Kaolin turoszowski niemodyfikowany	0,80	1,20	200	60
Kaolin turoszowski + 2cz.wag. A-189	1,65	1,95	200	60
Kaolin turoszowski + 2cz.wag. aminosilanu	4,80	4,75	230	60
Kaolin KOG + 2cz.wag. A-189	1,82	2,08	200	60
Kaolin KOG + 2cz.wag. aminosilanu	5,22	5,25	200	61

Tabela 6

Właściwości fizykomechaniczne wulkanizatorów napełnionych kaolinem KOG oraz kaolinem turoszowskim

Physicomechanical properties of vulcanizates filled with kaolin KOG and kaolin from Turossów

Właściwości	Kaolin KOG	Kaolin turoszowski
Optymalny czas wulkanizacji [min]	2,5	25
Rr [MPa]	5,5	4,5
M-300 [MPa]	4,5	3,8
Er [%]	500	450
Et [%]	8	8
Twardość wg Shore'a [Sh]	52	51
Plastyczność Sełoba [%]	43	45
Ścieralność [cm ³]	0,1763	0,1850

Badania wytrzymałościowe wulkanizatów na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionych kaolinem turossowskim oraz kaolinem KOG dowiodły, że kaoliny te dają porównywalne efekty wzmacniające. Modyfikacja kaolinów turossowskich silanowymi czynnikami proadhezyjnymi prowadzi do wyraźnej poprawy parametrów fizyko-mechanicznych wulkanizatów. Szczególnie dobre wyniki osiąga się przy zastosowaniu

merkaptosilanów, aminosilanów, a przede wszystkim tetrasiarczku. W niektórych przypadkach osiągnięto prawie 100%-wą poprawę wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z mieszankami napełnionymi kaolinitami niemodyfikowanymi. Kaolin turosszowski wpływa również na poprawę parametrów wytrzymałościowych poliuretanów. Zaznacza się tu dodatni wpływ modyfikacji kaolinu silanowymi związkami proadhezyjnymi na parametry fizykomechaniczne kompozytów uretanowych (szczególny wpływ mają aminosilany). Stwierdzono bardzo dobre wrabianie się kaolinitów w mieszankach z kauczuku butadienowo-styrenowego, porównywalne z wrabianiem kaolinu KOG. Kaolinity turosszowskie wrabiają się w tym samym czasie jak kaolin KOG. Uzyskano we wszystkich przypadkach mieszanki suche, nie zawierające pęcherzy. Przebieg wulkanizacji jest podobny, zarówno dla kaolinu turosszowskiego, jak i kaolinu KOG (na rys.1 krzywe Monsanto pokrywają się).

Parametry wytrzymałościowe są również porównywalne z parametrami wulkanizatów napełnionych kaolinitem KOG testowanych w skali przemysłowej. Pewne zaniżone wartości parametrów wytrzymałościowych mogą być spowodowane niejednorodnością kaolinu turosszowskiego.

W świetle otrzymanych efektów wzmacniania wulkanizatów zawierających kaolin turosszowski modyfikowany silanami w skali laboratoryjnej, a także w świetle porównywalnej przydatności niemodyfikowanych kaolinitów KOG i turosszowskiego (skala przemysłowa), wskazane wydaje się wykonanie prób przemysłowych z zastosowaniem kaolinu turosszowskiego modyfikowanego szczególnie siarkofunkcyjnymi silanami.

LITERATURA

- Domka L., Krysztafkiewicz A., Krysztafkiewicz W, (1982), Pat.PRL 119358.
Domka L., Marciniec B., Krysztafkiewicz A., (1983), Pat PRL 115671.
Domka L., (1983), *Chemik*, 36, 65.
Domka L., (1990), *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 1.
Domka L., (1993), *Colloid Polymer Sci.* (w druku)
Katz H.S., Milewski J.V., (1978), *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1978).
Kraus G., (1965), *Reinforcement of elastomers*, Interscience Publishers, New York.
Krysztafkiewicz A., Wieczorek W., (1981), Domka L., *Polimery*, 26, 175.
Krysztafkiewicz A., (1989), *Chemia Stosowana*, 33, 561.
Paryjczak T., (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.

Domka L., Marciniak B., (1993), Modified kaolins from Turossów deposit as fillers of elastomers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 31-240 (Polish text)

The paper reports on the results of investigation of a new type of kaolin coming from the deposits from under the bed of brown coal in Turossów. Fundamental chemical and physicochemical analyses of this kaolin were performed. After a dry purification procedure, kaolin was subjected to a surface modification with the use of silane coupling agents. The obtained kaolin fillers were tested in a rubber mix and in polyurethanes. The properties of kaolin from the Turossów deposit was compared with that of kaolin from the deposit near Bolesławiec which is commonly used in Poland.

Izabela HUDYMA*

COMPOSITION OF FERRO-NICKEL PRODUCED FROM SILICATE AND MAGNESITE ORES BY SEGREGATION PROCESS

The composition of ferro-nickel grains from the silicate and low-grade magnesite ore produced by segregation process has been presented. From the magnesite ore, containing 0.223% NiO, metallic grains with 85-93 % Ni were obtained. Under similar process conditions the silicate ore containing 1.158% NiO provided metallic grains having from 26 to 46% Ni. A high content of nickel in the ferro-nickel grains obtained from the low-grade magnesite ore was explained by a high CO₂/CO ratio in the process atmosphere.

1. INTRODUCTION

The segregation process of nickel oxide ores was studied intensively in the seventies by: Adzuma et al. (1973, 1974), Hoover et al. (1975), Iwasaki et al. (1966, 1971, 1972), Nagano (1970), Rey (1980), Ser and Stojsic (1968), Takahashi et al. (1970), Wright (1973), Canterford (1975), Okamoto et al. (1970), Suzuki et al. (1970), Oswaldo Grande Ibarra (1975), Hudyma (1980, 1984). To obtain metallic nickel, the ore which is mixed with chloridizing and reducing agents is roasted. In these works the influence of the roasting temperature, retention time, content of chloridizing and reducing agents, and inert gas flow intensity on the metal recovery was investigated. When garnierite or laterite ore is heated, both nickel and iron oxides are reduced and grains of ferro-nickel are formed. The formation of iron during the segregation treatment of nickel ores has not been studied extensively except by Hoover et al. (1975), Iwasaki et al. (1966), Nagano et al. (1970). Also, information about the chemical composition of the reaction atmosphere does not appear frequently in the literature (Adzuma, Suzuki, 1973; Ser and Stojsic, 1968; Oswaldo Grande Ibarra, 1975).

The aim of this paper was to determine the parameters of the segregation process responsible for the formation of metallic grains having different content of nickel as well as for the degree of reduction of iron oxides.

2. MATERIALS, METHODS, APPARATUS

Two nickel ores were used for the experiments:

1. Silicate ore, from Szklary (Lower Silesia), containing 1.158% NiO, 34.44% SiO₂, 31.70% Fe₂O₃, 1.10% Cr₂O₃, 0.175 % MnO, 1.61% CaO, 8.59% MgO, 0.01% ZnO, 0.10% Na₂O, 0.79% K₂O, 0.02% CoO, 0.09% CuO, 10.16% H₂O, and 5.36% CO₂.

2. Magnesite ore, from Konstanty mine in Braszowice (Lower Silesia), containing 0.223% NiO, 32.68% SiO₂, 13.75 % Al₂O₃, 14.01 % Fe₂O₃, 0.28 % Cr₂O₃, 0.51 % CaO, 17.39 % MgO, 19.01% MgO 0.001% ZnO, 0.01% Na₂O, 0.079% K₂O, 0.02 % CoO, and 0.01% CuO.

The segregation process was carried out on a large laboratory scale (Hudyma 1993). Samples for roasting were prepared by mixing the ore with CaCl₂xH₂O and coal. For investigation, a

*Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Technical University of Wrocław

spinning stainless retort of 1800 cm³ in capacity and 116 mm in diameter was used. The retort was heated in an electric furnace. Powdered samples (either 300 or 600 grams) were heated from 30 to 60 minutes in their own atmosphere. The gas samples were analysed at three temperatures: between 200 and 300 K below the roasting temperature, at the beginning, and at the end of the retention time. The content of CO, CO₂ and H₂ was determined by Orsat's method and verified by means of chromatography (Hudyma 1993). Kraft's thiocyanate extraction method was applied for analysis of iron and nickel reduced in the segregation process (Kraft 1965).

2. RESULTS AND DISCUSSION

The samples prepared either from the silicate or magnesite ores were mixed with 3% calcium chloride and 3% coal (Hudyma, 1993). The amount of the reduced nickel and iron in the metallic grains was analysed and presented as nickel-to-iron ratio. Fig. 1 shows the relationship between roasting temperature and nickel-to-iron ratio in the metallic grains formed in the segregation process. After roasting of the silicate ore between 1173 K to 1293 K, the metallic grains contained both nickel and iron and their ratio, according to Fig. 1, were from 0,675 to 0,252 (curve 1) and from 5,82 to 0,07 (curve 2). These numbers according to our previous work (Hudyma, 1993) correspond to 26–46% of nickel in the metallic particles. In the case of magnesite ore which was 5-fold leaner than the silicate ore, metallic grains containing from 85% to 93% were obtained provided that the temperature of retention time was between 1173 and 1273 K. Below 1273 K the metallic grains formed in the segregation process contained from 5% to 10% of nickel (Fig. 1, curve 2) (Hudyma, 1993).

When nickel chloride is reduced by hydrogen, the amount of the reduced iron depends clearly on the CO₂/CO ratio as is shown in Fig. 2 in the Simons diagram (Carson and Simons, 1961; Simons, 1971) representing the area of coexistence of iron and nickel and their oxides as a

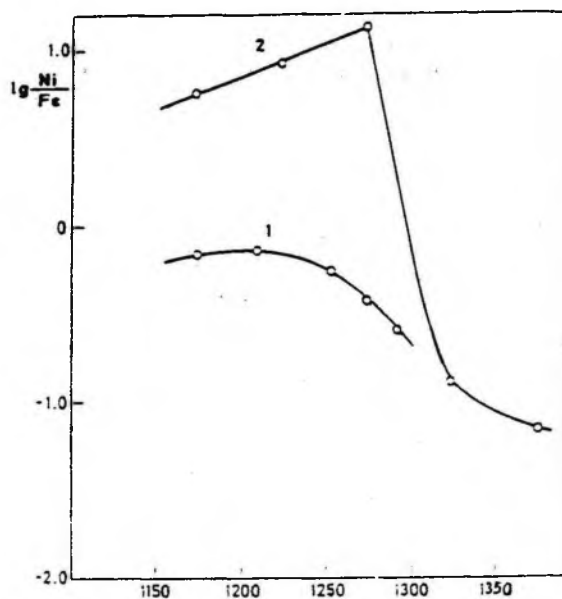


Fig 1. Chemical composition of ferro-nickel grains produced by segregation process:

- 1 - silicate ore : 1.158% NiO, size fraction -0.316 mm,
- 2 - magnetite ore : 0.223% NiO, size fraction -0.075 mm.

The term $\lg \text{Ni/Fe}$ represents the nickel-to-iron content ratio in metallic grains

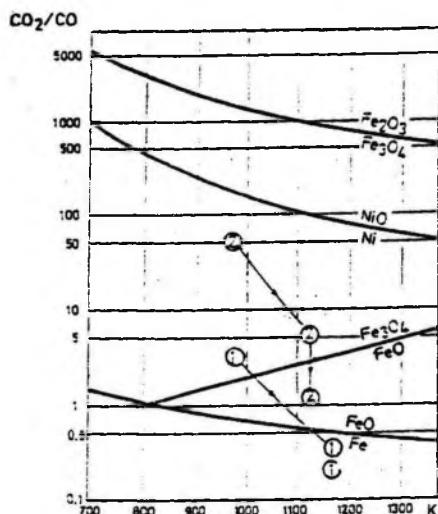


Fig. 2. Coexistence of the iron and nickel and their oxides depending on CO_2/CO ratio and temperatures. Thin lines with arrows show changes of CO_2/CO ratio during thermal treatment of the silicate (line 1) and magnesite (line 2) ores

function of temperature and CO_2/CO ratio in the process atmosphere. The CO_2/CO ratio calculated from the analyses of reaction gases (Hudyma, 1993) for the silicate and magnesite ores is illustrated by points 1 and 2 on the curves in Fig. 2. During roasting of the silicate ore, the ratio CO_2/CO varies from 5 at the beginning of the process to about 0.1. These conditions favour initially the formation of FeO and later metallic Fe. The low CO_2/CO ratio is responsible for the elevated amount of iron in the metallic particles formed at 1173 K.

A different composition of the reaction atmosphere was observed during the roasting of magnesite ore containing 36% of MgCO_3 . At 973 K the CO_2/CO ratio was between 50 and 20 (Hudyma, 1993) pointing to coexistence of the metallic nickel and magnetite. At the end of the segregation, when the temperature is 1123 K (Fig. 1, curve 2), magnetite is reduced to wustite and mainly nickel accumulates in the metallic grains.

4. CONCLUSION

When the segregation process is properly performed, it is possible to convert from 93 to 97% of nickel oxides into metallic nickel. The reduction of iron oxides to metallic iron, which leads to the formation of the ferro-nickel grains, depends on the concentration of CO_2 and CO in reaction gases. When the CO_2/CO ratio is above 0.6 after the retention time, ferro-nickel with a high nickel content is obtained. Such conditions are fulfilled when a low-grade magnesite ore is used in the segregation process.

REFERENCES

- Adzuma K., Suzuki R., (1973), *The reduction of nickel and iron from garnierite ore by the segregation roasting*, Ekspr. Inf. Cvet. Metall., No.3, s. 16-19. (Russian text).
- Adzuma K., Ekumoto H., Suzuki R., (1974), *Role of the chlorine in the segregation roasting of oxidized ore*, Ekspres Inf. Cvet. Metall., 47, No. 5. s. 13-15 (Russian text).
- Canterford J.H., (1961), *The treatment of nickelferrous laterites*, Mineral. Sci. Eng., No.7, p. 3 - 17.
- Carson E.T., Simons C.S. (1961), *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt*. Int. Sci. Publ. New York.

- Hoover M., Han.K.N., Fuerstenau D.W.,(1975), *Segregation roasting of nickel, copper and cobalt from deep-sea manganese nodules*, Int. J. Mineral Process., No.2, p. 173 - 185.
- Hudyma I. (1980), *Growth of metallic nickel grains in the segregation process, 1 - growth and aggregation of metallic nickel grains on coal particles*, Trans. Instn. Min. Metall. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall.), vol. 91, C147 -C151.
- Hudyma I., (1984), *Growth of metallic nickel grains in the segregation process, 2 - growth and aggregation of metallic nickel grains on silica particles*. Trans. Instn. Min. Metall. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall.), vol. 94, C86 -C90.
- Hudyma I., *Proces segregacji ubogich rud niklu*. Politechnika Wroclawska (to be published).
- Hudyma I. (1990), *Badania modelowe nad powstawaniem żelazoniklu w warunkach procesu segregacji*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22, p.135 - 144.
- Hudyma I. (1993), *Role of segregation process atmosphere in the formation and composition of ferro-nickel grains* (to be published in Trans. Instn. Min. Metall. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall.)
- Iwasaki I., Takahashi Y., Kahata H. (1966), *Extraction of nickel from iron laterites and oxidized ores by segregation process*, Trans. A.I.M.E., No. 235, p.308-320.
- Iwasaki I.(1972), *A thermodynamic interpretation of the segregation process for copper and nickel ores*, Mineral. Sci. Eng., v.4., no. 2, p.14-23.
- Iwasaki I., Malac A.S., Jagolino N.C.(1971), *Segregation Process for Copper and Nickel ores*, Progress Extractive Metallurgy, New York, Ed. Gordon and Breach, vol.3, p.129-135.
- Kraft G., (1965), *Determination of nickel metal and nickel oxides in foundry products*, Z. Anal. Chem., 209(1), p.150-156.
- Nagano K.,Kojima K., Takahashi Y., (1970). *Extraction nickel from low-grade ore by a segregation process*, Proceed.IX Int. Mineral Process Congr.,Prague, p.319-327.
- Okamoto K., Ueda Y., Noguchi F., (1970), *An observation of segregation process products by scanning electron microscope and electron probe microanalyser*, Prepr. Min. Metall. Inst. Japan, Spring Meeting, p. 266-268.
- Oswaldo Grando Ibarra, (1975), *The reduction roasting of nickel from low-grade ore in the fluidized-bed reactor*, Ekspres Inf. Cvet. Metall., No.5, p.21-23 (Russian text).
- Rey M., (1968), *Early development in the copper segregation process*, Trans. Instn. Min. Metall. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall.), vol. 77, C101-C107.
- Ser E., Stojic A., (1971), *Extraction of nickel from iron laterite by segregation and flotation methods*, Proceed, VIII Int. Mineral Process. Congr., Leningrad, vol.1, p.632-645 (Russian text).
- Simons C.S., (1971), *Nickel pyrometallurgy in perspective*, J.Met., vol.23, no.11. p.48 - 59.
- Suzuki R.,Yotsumato H., Shibatomi K., (1970), *Observation of nickel and ferromickel particles under segregation roasting by means of electron microscope*, Joel News,12, no. 2, p.5-7.
- Takahashi Y.,Kojima K., Nagano K., (1970), *Extraction of nickel from garnierite by the segregation process*, Ekspres Inf. Cvet.Metall., No.20, p. 6-21 (Russian text).
- Wright J.K., (1973), *The segregation process*, Mineral. Sci. Eng., no. 5., p. 119-134.

Hudyma I., (1993), Skład żelazoniklu powstającego podczas segregacji rud krzemianowych i magnezytowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 241-244 (English text)

Przedstawiono skład chemiczny ziaren żelazoniklowych, otrzymanych w procesie segregacji dwóch tlenkowch rud niklu: rudy krzemianowej, zawierającej 1,158% NiO i ubogiej rudy magnezytowej, zawierającej 0,223% NiO. W identycznych warunkach procesu segregacji, w temperaturach pomiędzy 1173 a 1273 K, otrzymano z rudy krzemianowej ziarna metaliczne zawierające od 26-46,% czystego niklu, a z rudy magnezytowej ziarna zawierające od 85-93 % niklu. Wykazano, że ilość żelaza zredukowanego, wchodzącego w skład ziaren metalicznych zależy od stosunku CO₂/CO w atmosferze procesu segregacji. Otrzymanie wysokoprocentowych ziaren niklowych jest możliwe jedynie przy zatrzymaniu redukcji Fe₂O₃ do FeO.

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 treści, jak i formy graficznej oraz sposobu pisania. Niedopuszczalne jest np. rozpoczynanie, w ramach jednego akapitu, nowego zdania od nowej linii bez zapelnienia linii poprzedniej.
3. Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku może nastąpić po uzgodnieniu tego 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 *Word*, *Word for Windows*, *Word Perfect* lub *Word Perfect for Windows*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.
7. Referaty mogą być nadesłane w formie maszynopisu i będą one 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 nazwisk (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 zamieszczane będą 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 wysyłać do Redakcji pytania skierowane do autorów referatów nie później jednak niż do 31.03 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.

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.

□

W czasopiśmie tym zamieszczane są oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a w szczególności 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 będą 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 tym czasopiśmie.

□