

A3809I

D2.12

KOMITET GÓRNICTWA POLSKIEJ AKADEMII NAUK
SEKCJA WYKORZYSTANIA SUROWCÓW MINERALNYCH

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT GÓRNICTWA

A
3809
I

1991
&4

FI... EMY

MINERALURGI

ZESZYT Nr 24

PHYSICOCHEMICAL PR
OF MINERAL PROCESS

WROCŁAW 1991

**MINING COMMITTEE OF POLISH ACADEMY OF SCIENCE
SECTION OF MINERAL PROCESSING**

**TECHNICAL UNIVERSITY OF WROCLAW
INSTITUTE OF MINING ENGINEERING**

PHYSICOCHEMICAL PROBLEMS OF MINERAL PROCESSING

No. 24, 1991

**Address of Editorial Board:
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
Technical University of Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław, Poland**

Phone: /071/ 20-24-76, Telex: 0712254 pwr pl, fax (071) 22-36-64

**Note: Papers written in English are not linguistically edited
and were published as submitted by the Authors.**

WROCLAW 1991

**KOMITET GÓRNICTWA POLSKIEJ AKADEMII NAUK
SEKCJA WYKORZYSTANIA SUROWCÓW MINERALNYCH**

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT GÓRNICTWA**

**FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY
MINERALURGII**

ZESZYT Nr 24

WROCŁAW 1991

KOMITET REDAKCYJNY

Edytor:

Dr inż. Jan DRZYMAŁA

Rada redakcyjna:

Dr inż. Zofia BLASCHKE

Prof. dr hab. inż. Witold CHAREWICZ

Dr Jan CZARNECKI

Doc. dr hab. inż. Janusz GIRCZYS

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:

mgr inż. Zbigniew WIERZBICKI

inż. Włodzimierz KRAJEWSKI

Czytelników prosi się o zwrócenie uwagi na fakt, że począwszy od zeszytu nr 11 nazwa naszego czasopisma FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY PRZERÓBKI KOPALIN uległa zmianie na FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII

Adres Redakcji:

Zakład Przeróbki Kopaliny, Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
telefon (071) 20 24 76

ISSN 0137-1282

Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 840/91. Nakład 100+17 egz.

SPIS TREŚCI

Od redakcji.....	9
Sprawozdanie z XXVII Seminarium "Fizykochemiczne Problemy Mneralurgii Sobótka 1990.....	10
Laskowski J.S., Fizykochemiczne problemy mechanicznej przeróbki węgia. Część II. Zawiesiny węglowo-wodne.....	11
Yoon R.H., Honaker.R.Q., Luttrell G.H., Zastosowanie procesu selektywnej hydrofobowej koagulacji do wzbogacania substancji węglowej.....	33
Sztaba K., Nowak A., Makary B., Wpływ odmulania nadawy na wyniki wzbogacania mialu węglowego w osadzarnce.....	47
Brzezina R., Sablik J., Zastosowanie flotacji kolumnowej do wzbogacania muiów węglowych.....	57
Sablik J., Brzezina R., Wierzchowski K., Wpływ stopnia zmetamorfizowania węgla na wielkość ziarn podlegających wynoszeniu do piany w procesie flotacji.....	67
Konopka E., Sztaba K., Założenia technologiczne chemiczno - biologicznej metody odzysku śladowych ilości metali.....	75
Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., Bioekstrakcja siarki z węgia brunatnego. Wpływ ziarnistości węgla i temperatury na wydajność procesu.....	83
Cwalina B., Nogaj P., Gólek A., Buias L., Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w duzej skali laboratoryjnej.....	95
Balaz P., Kupka D., Briancin J., Havlik T., Skrobian M., Bakteryjne ługowanie mechaniczne aktywowanego pirytu.....	105
Chmielewski T., Birlingmair D. H., Poillard J. L., Wpływ dwutlenianu sodowego na flotację pirytu i węgla za pomocą oleju napędowego.....	115
Nowak P., Potencjał spoczynkowy elektrod siarczkowych w roztworach elektrolitów obojętnych.....	127
Lekki J., Flotometryczna ocena krzywych uzysk-potencjał we flotacji galeny i chalkozynu.....	139
Sprycha R., Jabłoński J., Właściwości elektrochemiczne układu monodispersyjny wodorotlenek chromu/roztwór elektrolitu.....	151
Kołodziej B., Adamski Z., Elektrochemiczne właściwości małych skupisk atomów metali i ich rola w roztwarzaniu metali i siarczków metali.....	159
Wierzchowski K., Sablik J., Wartości krytyczne swobodnej energii powierzchni polskich węgla kamiennych określone metodą "film flotation".....	173
Wajszczuk R.A., Charewicz W. A., Otrzymywanie proszków kompozytowych Al-Co metodą redukcji ciśnieniowej wodorem z roztworów siarczanowo-octanowych kobaltu (II).....	179
Kowalczyk J., Procesy uwadniania fosfogipsu poapatytowego.....	193

Kostic-Pulek A., Marinkovic S., Popov S., Uwadnianie selenitu w wodnych roztworach niektórych chlorków.....	199
Brozek M., Cieśla A., Pilch W., Wstępne badania nad zastosowaniem separatora z magnesem nadprzewodzącym do wzbogacania kaolinu.....	203
Kowalczyk J., Madejska L., Mazanek Cz., Wykorzystanie krajowej bazy surowcowej dla otrzymywania związków cyrkonu.....	211
Schade S., Schubert H., Mechanizm adsorpcji N-acylo-N-metalaminoweglowych kwasów we flotacji minerałów typu trudnorozpuszczalnych soli.....	217
Miller J.D., Gopalakrishnan S., Ye Y., Hupka J., Kosciukiewicz J., Szybka flotacja drobnych ziarn węgla w napowietrzanych hydrocyklonach.....	221
Mulak W., Orybkiewicz B., Ługowanie millerytu w warunkach redukcyjnych.....	225
Sobieraj S., Ralston J., Smart R.St.C., Flotacja cyrkonu z piasków mineralnych.....	233
Wskazówki dla autorów.....	245

CONTENT

Foreword.....	9
Report of the XXVII-th Symposium.....	10
Laskowski J.S., Physicochemical Problems of Coal Preparation. Part II. Coal-Water Slurries.....	11
Yoon R.H., Honaker R.Q., Luttrell G.H., Application of the Selective Hydrophobic Coagulation Process for Upgrading Carbonaceous Material.....	33
Sztaba K., Nowak A., Makary B., Investigation on the Influence of Feed Desliming on the Results of Fine Coal Jigging.....	47
Brzezina R., Sablik J., The Use of Column Flotation for Coal Slurry Beneficiation.....	57
Sablik J., Brzezina R., Wierzchowski K., Coal Metamorphism Degree and the Size of Grains Being Conveyed to Froth During Flotation Process.....	67
Konopka E., Sztaba K., Technological Concept of Chemical-Biological Method of Recovery of Trace Amount of Metals..	75
Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., Bioextraction of Sulphur from Lignite. Effect of Particle Size of Lignite and Temperature on the Process Yield.....	83
Cwalina B., Nogał P., Gołk A., Buład L., Bioextraction of Metals from Coal Pyrites in Large Laboratory Scale.....	95
Balaz P., Briancin J., Havlik T., Skrobian M., Bacterial leaching of the mechanically activated pyrite.....	105
Chmielewski T., Birlingmair D. H., Pollard J. L., The Influence of Sodium Dithionite on Fotation of Pyrite and Coal with Diesel Fuel.	115
Nowak P., Rest Potential of Sulphide Electrodes in Solutions of Indifferent Electrolytes.....	127
Lekki J., Flotometric Evaluation of Yield-Potential Curves in Flotation of Galena and Chalcocite.....	139
Sprycha R., Jabłoński J., Electrochemical Properties of Monodispersed Chromium Hydroxide/Electrolyte Solution System.....	151
Kołodziej B., Adamski Z., Electrochemical Properties of Small Clusters of Metal Atoms and Their Role in Digestion of Metal and Sulphide Metals.....	159
Wierzchowski K., Sablik J., Critical Values of Free Surface Energy of Polish Coals Found by the Film Flotation Method.....	173
Wajszczuk R.A., Charzewicz A.W., Preparation of Al-Co Composite Powders by Pressure Reduction of Aqueous Cobalt(II) Sulphate-Acetate Solutions with Hydrogen.....	179
Kowalczyk J., The Hydration of Apatite Phosphogypsum.....	193
Kostic-Pulek A., Marinkovic S., Popov S., Investigation of Selenite Dehydration in Aqueous Solutions of Certain Chlorides....	199

Brozek M., Ciesla A., Plich W., Preliminary Investigation on Application of Superconducting Separator to Upgrading of Kaolin...	203
Kowalczyk J., Madejska L., Mazanek Cz., Application of the Polish Zirconium Resources for Zirconium Compounds Production.....	211
Schade S., Schubert H., Adsorption Mechanism of N-acyl-N-Methylaminocarbon Acids in the Flotation of Sparingly Soluble Salt-Type Minerals.....	217
Miller J.D., Gopalakrishnan S., Ye Y., Hupka J., Kosciukiewicz J., Fast Flotation of Fine Coal in the Air-Sparged Hydrocyclone.....	221
Mulak W., Orybkiewicz B., Leaching of Millerite in Reductive Conditions.....	225
Sobieraj S., Ralston J., Smart R.St.C., Flotation of Zircon From Mineral Sands.....	233
Instructions for preparation of manuscripts.....	245

СОДЕРЖАНИЕ

От редакци.....	9
Отчет с XXVII Симпозиума "Физикохимические вопросы обогащения. Собутка 1990.....	10
Я. Ласковски, Физикохимические проблемы обогащения угля. Часть II. Угольно-водные суспензии.....	11
Р. Х. Ки, Р. К. Хонахер, Г. Х. Люттрель, Применение процесса селективной гидрофобной коагуляции для обогащения угля.....	33
К. Штаба, А. Новах, М. Махары, Изучение влияния обесшламливания исходного материала на результаты обогащения угольной мелочи в отсадочной машине.....	47
Р. Бжезина, Э. Саблик, Применение колонной флотации для обогащения угольных шляммов.....	57
Э. Саблик, Р. Бжезина, К. Вежовски, Изучение влияния степени метаморфизма угля на величину флотируемых зерен.....	67
Э. Конопка, К. Штаба, Технологические предпосылки химико-биологического метода извлечения металлов ничтожно малого количества.....	75
Я. Фарбишевска-Баер, Т. Фарбишевска, Биоэкстракция серы из бурого угля: влияние грануляции материала и температуры на производительность процесса.....	83
Б. Цвадина, П. Ногай, А. Голэх, Л. Булась, Биоэкстракция металлов из угольных пиритов в великом лабораторном масштабе	95
П. Баяж, Д. Купка, И. Брианцин, Т. Хавлик, М. Скробиян, Бактерийное выщелачивание механически активированного пирита.....	105
Т. Хмелевски, Д. Х. Бирлингмаир, Дж. Л. Поллард, Изучение влияния двутионнага натрия на флотируемость пирита и угля дизельным маслом.....	115
П. Новах, Потенциалы сульфидных электродов в растворах нейтральных электролитов.....	127
Я. Лехки, Флотометрическая оценка хривых извлечений - потенциал во флотации галенита и халькозина.....	139
Р. Спрыха, Й. Яблоньски, Электрохимические свойства системы монодисперсионный $CrSO_4$ /раствор электролита.....	151
Б. Колодзей, З. Адамски, Электрохимические свойства небольших скопления атомов металлов и их роль в растворении металлов и сульфидов металлов.....	159
К. Вежовски, Э. Саблик, Критическое значение свободной энергии польских углей определенное методом "film flotation"	173
Р. А. Вайшчух, В. Харевич, Получение композитных порошков Al-Co методом восстановления под давлением водорода из сульфатно - ацетатных растворов.....	179
Я. Ковальчик, Процесс гидратации апатитного фосфогипса..	193

А. Костиц-Пулек, С. Маринкович, С. Попов. Дегидратация селенита в растворах некоторых хлоридов.....	199
М. Брожек, А. Цесля, В. Пилх. Предварительные исследования применения сверхпроводительного магнитного сепаратора для обогащения каолина.....	203
Э. Ковальчик, Л. Мадеяска, Ч. Мазанзек. Использование польских ресурсов циркония для получения некоторых его соединений.....	211
С. Шаде, Н. Шуберт. Механизм адсорбции N-ацил - метил N-аминкарбоновых кислот во флотации минералов типа труднорастворимых солей.....	217
Дж. Миллер, С. Е. Я. Гопалакришнан, Я. Хупка, Я. Косыцкиевич. Быстрая флотация мелких зерен угля в аэрированных гидротехнологиях.....	221
В. Муляк, Б. Орыбхивич. Выщелачивание милерита в восстановительных условиях.....	225
С. Соберая, Дж. Ральстон, Р. Ст. Ц. Смарт. Флотация циркона из песков.....	233
Указания для авторов.....	245

OD REDAKCJI

Na ostatnim posiedzeniu Rady Redakcyjnej, które odbyło się w czasie trwania poprzedniego XXVII Seminarium podjęliśmy kilka ważnych decyzji, z którymi pragniemy Państwa zapoznać. Zdecydowaliśmy bowiem kontynuować nasze Seminarium i wydawać kolejne zeszyty mimo coraz większych trudności mających głównie podłoże finansowe. Wszystkie prace redakcyjne i organizacyjne wykonywane są niemal całkowicie społecznie przez członków Rady Redakcyjnej a w szczególności przez Redaktora nazywanego dawniej Sekretarzem oraz przez pracowników Zakładu Przeróbki Kopalni Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Autorzy referatów nie otrzymują honorariów a recenzje wykonywane są bezpłatnie. Utrzymanie takiego stanu rzeczy staje się fizycznie niemożliwe gdyż koszty tej pracy społecznej ktoś jednak ponosi a stały się one dość poważne. Jedną z koncepcji rozwiązania naszych kłopotów finansowych jest propozycja wydawania naszych zeszytów jako wydawnictwa międzyuczelnianego.

Na wspomnianym posiedzeniu Rady redakcyjnej podjęliśmy kilka decyzji osobowych. W związku ze śmiercią prof. J. Nawrockiego oraz rezygnacją dr A. Łuszczkiewicza z funkcji Sekretarza Seminarium, a także z myślą o poszerzeniu kompetencji Sekretarza postanowiliśmy, że Komitet Redakcyjny będzie składał się z Redaktora (poprzednio Sekretarz) oraz Rady Redakcyjnej. Przewodniczącym Rady Redakcyjnej wybraliśmy prof. Andrzeja Pomianowskiego a funkcję Redaktora zgodził się przyjąć dr Jan Drzymała. Dr A. Łuszczkiewicz został członkiem Rady. Postanowiliśmy również poprosić dr Zofię Blaszkę z Instytutu Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH w Krakowie o uczestnictwo w Radzie. Pani dr Blaszkę wyraziła zgodę i witamy ją w składzie Rady Redakcyjnej.

Ustaliliśmy ponadto, że tematem przewodnim niniejszego XXVIII Seminarium będą problemy przeróbki stałych surowców energetycznych. W związku z tym ten temat w roku bieżącym preferowaliśmy i czytelnik tego zeszytu znajdzie 10 referatów związanych z tą tematyką. Szczególnie prosimy o zwrócenie uwagi na referat prof. J. Laskowskiego, który potraktowaliśmy jako wprowadzający. Na Seminarium wpłynęło ponadto wiele referatów z innych dziedzin mineralurgii, które także tradycyjnie publikujemy.

Czytelników i przyszłych autorów referatów prosimy o zwrócenie uwagi na "Wskazówki dla autorów" umieszczone na końcu zeszytu w związku z pewnymi zmianami w stosunku do wskazówek umieszczanych w poprzednich zeszytach.

Za Redakcję
dr inż. Jan Drzymała

SPRAWOZDANIE
z XXVII Seminarium " FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII "

Sobótka 1990

Symposium odbyło się w dniach 26-28 września 1990 roku w ciekawej scenarii pałacu poaugustiańskiego w Sobótce, obecnie ośrodka wypoczynkowego Kopalni Węgla Kamiennego "Wałbrzych". Seminarium zostało zorganizowane w cyklu corocznych seminariów "Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii" przez Komitet Górnictwa Polskiej Akademii Nauk wspólnie z Instytutem Górnictwa Politechniki Wrocławskiej.

Na Symposium zgłoszono 30 referatów w tym 4 z zagranicy. Po zrecenzjonowaniu do druku zakwalifikowano 25 referatów w tym 2 z zagranicy. Prace zostały opublikowane w dwóch zeszytach: Nr 22 i 23 czasopisma "Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii", które ukazały się w początku września 1990, w nakładzie 150 egzemplarzy każdy.

W seminarium wzięło udział 38 osób reprezentujących PAN, instytuty przemysłowe, biura projektów, wyższe uczelnie oraz przemysł.

Otwarcia Symposium dokonał prof. Witold Charewicz, Prorektor Politechniki Wrocławskiej i członek Rady Redakcyjnej. Miunta ciszy uczczono pamięć profesora Jerzego Nawrockiego, który przez ostatnie 9 lat był przewodniczącym Komitetu Redakcyjnego. Seminarium to poświęciliśmy pamięci profesora Nawrockiego.

Autorzy zaprezentowali swoje referaty w czterech sesjach, z których jedną poświęcono problemom pozyskiwania minerałów ciężkich. W sesji tej wystąpił ze specjalnym referatem dotyczącym problemów pozyskiwania minerałów ciężkich w Australii, przybyły z tego kraju dr inż. Sławomir Sobieraj.

W trakcie Seminarium odbyło się posiedzenie Rady Redakcyjnej, na którym wybrano nowego Przewodniczącego Komitetu Rdakcyjnego. Został nim profesor Andrzej Pomianowski. Na zebraniu tym złożył rezygnację z funkcji Sekretarza niżej podpisany. Rezygnacja została przyjęta a na nowego Sekretarza jednogłośnie wybrano dr Jana Drzymałę. Ważniejsze informacje o decyzjach tego posiedzenia można znaleźć w notatce "Od Redakcji" w tym zeszycie

dr inż Andrzej Łuszczkiewicz

Janusz S. LASKOWSKI*

FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MECHANICZNEJ PRZERÓBKII WĘGLA. CZĘŚĆ II ZAWIESINY WĘGLOWO-WODNE

Zawiesiny drobnego węgla w wodzie o wysokiej zawartości części stałych, znane jako zawiesiny węglowo-wodne, stają się najbardziej interesującym przykładem przemysłowej chemii koloidów. Własności reologiczne i stabilność takich układów zależą od własności powierzchniowych węgla, chemicznych dodatków i składu ziarnowego węgla. Podczas gdy opanowano już sposób preparowania zawiesin węglowo-wodnych o wysokiej zawartości części stałych (70% i więcej) z węgla o wyższym stopniu uwęglenia, badania nie doprowadziły jeszcze do rozwiązania problemu otrzymywania zawiesin z węgla energetycznych.

Wstęp

We wstępie do pierwszej części tej pracy [1] przedstawiono uproszczoną klasyfikację procesów, które są bezpośrednio uzależnione od własności powierzchniowych węgla (Rys.1). W części I omówiono niektóre zagadnienia fizykochemii wzbogacania muiów węglowych. W tej części zostaną omówione zawiesiny węglowo-wodne.

Zawiesiny węglowo-wodne

Porównanie prostych i zwartych schematów technologicznych zakładów petrochemicznych z imponującą siecią rurociągów, zbiorników i pomp, z zakładami np. przeróbki kopalin, gdzie wszystko od składowania, transportu, poprzez rozdrabnianie, odwadnianie do uśredniania (mieszania) jest przestrzennie-chronne i skomplikowane, ujawnia powody tych różnic. W zakładach petrochemicznych surowcami i produktami są cieczy, które łatwo jest transportować i magazynować w zbiornikach. W zakładach przerobczych surowce i produkty to rozdrobnione ciała stałe.

*Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada V6T 1W5, S17D-6350 Stores Road

Równie niekorzystnie przedstawia się porównanie zakładów energetycznych napędzanych węglem, z zakładami, w których paliwem są oleje (ropa naftowa). Podczas gdy pierwsze wymagają dużych przestrzeni na składowanie i rozdrabnianie węgla i stanowią ciągłe zagrożenie dla środowiska (zapylenie, samozapłon węgla itp.), drugie są dużo bardziej zwarte i mogą stanowić obiekty niemalże całkowicie zamknięte.

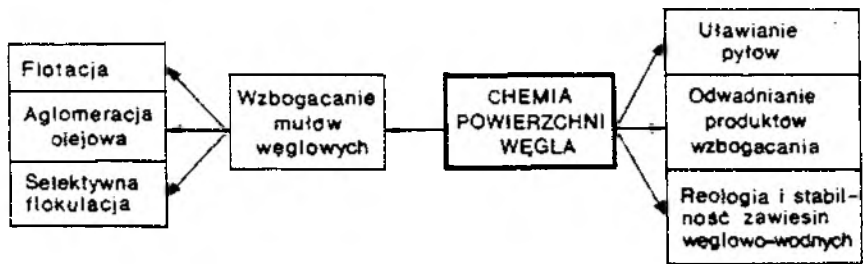
Zatem łatwiejsze jest posługiwanie się płynami niż ciałami stałymi. Ten prosty fakt stanowi podstawę dla rozwoju technologii zawiesin węglowo-wodnych, które w literaturze fachowej są znane jako "coal-water slurries" (lub "coal-water fuels")⁸.

Co to jest zawiesina węglowo-wodna? Jest to zawiesina drobno zmielonego węgla (o uziarnieniu zwykle 70-80 % poniżej 75 μm), która zawiera 60-75 % węgla, 0.5-1.5 % różnego rodzaju dodatków (stabilizatory, związki redukujące lepkość i środki antypianotwórcze) i wodę. Zawiesina taka, podobnie jak oleje, jest pompowana rurociągami i magazynowana w zbiornikach, a następnie spalana jak oleje opałowe w zakładach energetycznych. Ponieważ woda jest odparowywana w trakcie spalania, co obniża wartość opałową zawiesiny węglowo-wodnej, zawartość wody w zawieszynie nie powinna przekraczać 30 %.

Dla każdego, kto miał do czynienia np. z flotacją węgla, jest oczywiste, że drobno zmielony węgiel z zawartością 30 % wody (koncentrat flotacyjny po filtracji często zawiera do 30 % wilgoci) nie jest cieczą, lecz ma konsystencję płacka. Różnego rodzaju związki chemiczne, które są wprowadzane do zawiesiny węglowo-wodnej, mają zatem za zadanie upłynnienie i obniżenie lepkości oraz stabilizowanie zawiesiny. Obniżenie lepkości jest konieczne dla pompowania w rurociągach, a stabilizowanie umożliwia magazynowanie takich zawiesin w zbiornikach w ciągu wielu tygodni.

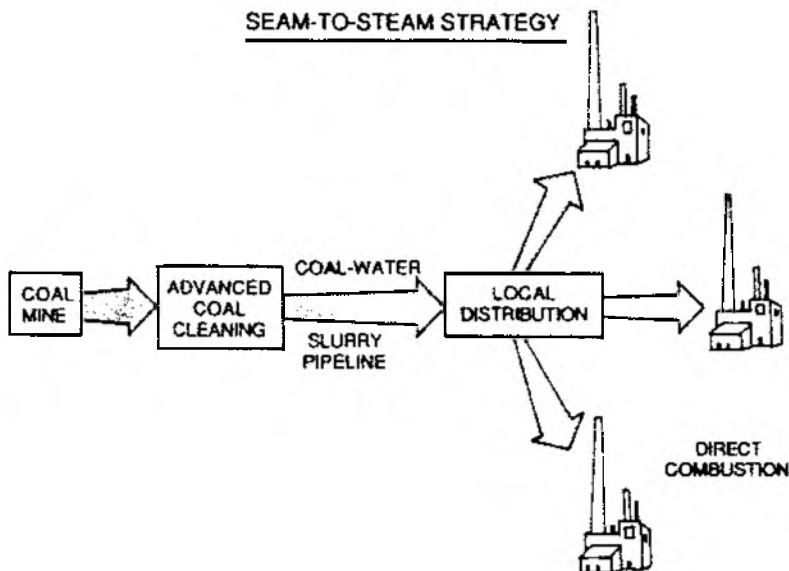
Cały koncept "seam-to-steam" (czyli od pokładu do pary) przedstawia rysunek 2 [2]. Węgiel z kopalni poddawany jest najpierw wzbogacaniu, którego zadaniem jest obniżenie zawartości popiołu do 3-4 % (i odpowiednie obniżenie zawartości siarki). Zawartość popiołu zależy od konstrukcji urządzeń spalających oraz od charakterystyki popiołu. Tradycyjnie węgiel jest mielony w zakładach energetycznych przed spalaniem. Mielenie to prowadzi oczywiście do uwolnienia znacznych ilości substancji mineralnej, która jednakże nie jest wydzielana z węgla i jest spalana razem z węglem. Operacja mielenia będzie teraz przesunięta do zakładu przerobczego, gdzie tylko najczystsze frakcje ze

⁸ Prowadzone są również badania nad zawieszynami węglowymi, w których ziarna węglowe są zawieszane w różnego rodzaju cieczach organicznych (metanol, oleje napędowe itp.). W tym przypadku ciecz jest również palna i zatem nie obniża wartości opałowej.



Rys.1. Klasyfikacja procesów bezpośrednio uzależnionych od własności powierzchniowych węgla.

Fig.1. Classification of the processes which depend on coal surface properties.



Rys.2. Strategia "od pokładu do pary" [2].

Fig.2. Seam-to-steam strategy [2].

wzbogacania grubszych sortymentów i odpady będą traktowane jako produkty końcowe, wszystkie pośrednie frakcje będą mielone i wzbogacane na drodze flotacji (lub aglomeracji olejowej). Końcowy koncentrat po dodatku substancji stabilizujących i upłynniających, w formie zawiesiny węglowo-wodnej, jest pompowany do zakładów energetycznych.

Zagadnienie zawiesin węglowo-wodnych stanowi przedmiot regularnie odbywających się konferencji naukowych. W Stanach Zjednoczonych

początkowo były organizowane Sympozja "Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization", oraz "Coal Slurry Combustion and Technology". W tym roku odbywa się 15-ta konferencja. Prace dyskutowane na tych konferencjach są publikowane w zbiorach referatów (conference proceedings). Institution of Chemical Engineers opublikowało referaty First European Conference on Coal Liquid Mixtures (rok 1983, Symposium Series No. 83) i Second European Conference (rok 1985, Symposium Series No. 95). Jest to już zatem dzisiaj olbrzymia literatura przedmiotu [3] i wszystkie uprzemysłowione kraje biorą w tym wyścigu do technologii węglowo-wodnych aktywny udział.

Zawiesiny o wysokiej zawartości części stałych

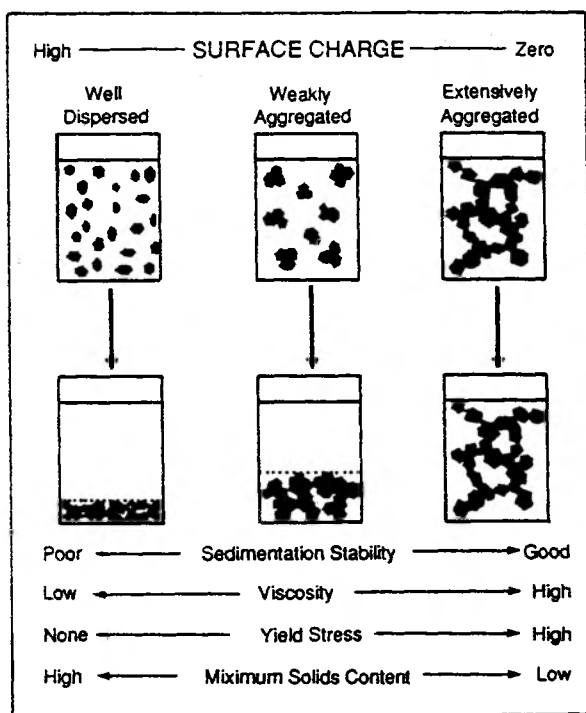
Dla zrozumienia własności zawiesin węglowo-wodnych konieczne jest przeanalizowanie wpływu zawartości części stałych na własności zawiesin. Trzeba przy tym pamiętać, że zawiesiny węglowo-wodne są układami dyspersyjnymi o stosunkowo dużych rozmiarach ziarn, które sedimentują, nawet jeżeli nie ulegają agregacji. Agregacja powiększa rozmiar sedimentującego zespołu (składającego się z indywidualnych ziarn), ale równocześnie agregacja zmniejsza gęstość agregatu w stosunku do gęstości ciała stałego. W suspensjach o niskiej zawartości części stałych pierwszy efekt (wzrost uziarnienia) dominuje i prowadzi do wzrostu prędkości sedimentacji i wzrostu objętości osadu. W zawiesinach o wysokiej zawartości części stałych mniejsza gęstość agregatów i powstawanie struktury przestrzennej pomiędzy ziarnami ma znaczenie dominujące i może stabilizować układ.

Kiedy ziarna mają duży ładunek elektryczny i istnieją duże siły odpychania pomiędzy nimi, ziarna takie nie będą tworzyły agregatów i sedimentując będą tworzyły zwarty osad (Rys.3, [4]). Lepkość zawiesiny może być wtedy mała, lecz sedimentacja będzie prowadziła do wydzielenia się na dnie zbiornika zwartego osadu, który jest trudny do usunięcia. Zbyt intensywna agregacja może prowadzić do dużego wzrostu lepkości [5]. Gdzieś pomiędzy tymi ekstremami istnieje obszar częściowej agregacji, która może zapewnić odpowiednią stabilność przy dopuszczalnej lepkości.

Zasadniczy wpływ na własności zawiesin węglowo-wodnych ma skład ziarnowy węgla i własności powierzchniowe węgla.

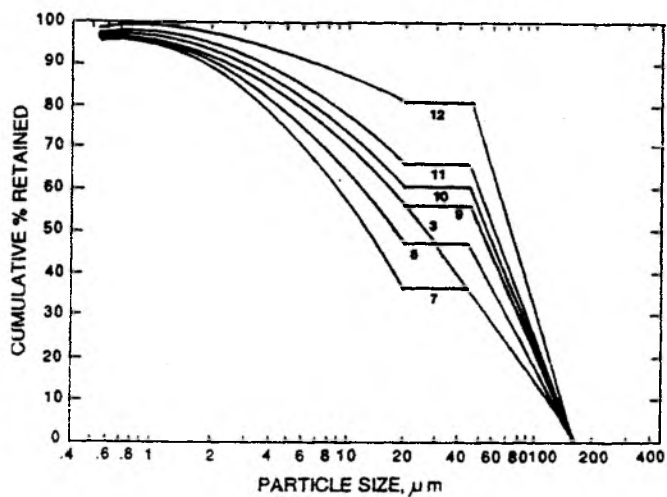
W warunkach dużego zagęszczenia części stałych skład ziarnowy węgla w zawieszynie ma ogromny wpływ na własności zawiesiny. Zagadnienie wpływu uziarnienia na upakowanie ziarn i na własności zawiesin stanowi przedmiot wielkiej ilości publikacji. Skład ziarnowy węgla jest zasadniczym elementem wszystkich patentowanych technologii zawiesin węglowo-wodnych.

Jak to już zostało udowodnione w roku 1931 przez Furnasa [6],



Rys. 3. Zależność własności zawiesiny od ładunku elektrycznego ziarn mineralnych [4,42].

Fig. 3. Relationship between surface charge and slurry properties [4,42].



Rys. 4. Krzywe składu ziarnowego próbek dwuskładnikowych (zawierających ziarna drobne i grube) otrzymanych z próbki 3 [7].

Fig. 4. Particle size distribution of a family of bimodal grading curves derived from the continuous reference curve No. 3 [7].

maksymalne upakowanie ziarn i maksymalną gęstość mieszaniny ziarn można uzyskać tylko gdy mieszane są ziarna duże z małymi. Wolna przestrzeń pozostająca między ziarnami o zbliżonych wymiarach prowadzi do ziego wypełnienia przestrzeni i niskiej gęstości. Jak to zostanie pokazane na przykładzie pracy Ferriniego i współpracowników [7], upakowanie wpływa w podobny sposób na lepkość zawiesiny.

Wychodząc z założenia, że ze względu na prawidłowy proces spalania ziarna węglowe nie mogą być większe niż $300 \mu\text{m}$, 70 % musi być poniżej 200 mesh ($74 \mu\text{m}$), i że wychód klasy ziarnowej mniejszej od $1 \mu\text{m}$ nie powinien przekraczać 2-3 %, autorzy cytowanej pracy dochodzą do wniosku, że w tych granicach są możliwe zupełnie różne składy ziarnowe. Składy te powinny być tak dobrane, żeby zapewnić minimalną lepkość zawiesiny węglowo-wodnej przy wysokiej zawartości części stałych.

W części doświadczalnej tej pracy wydzielono klasy węgla $-20 \mu\text{m}$ i $+45 \mu\text{m}$, a następnie klasy te były mieszane w różnych proporcjach. Mieszanki te były następnie używane do przygotowania zawiesin węglowo-wodnych o stałej zawartości części stałych 72 % (wagowo). Rysunek 4 pokazuje składy ziarnowe otrzymanych mieszanin na siatce półlogarytmicznej. Krzywa 3 przedstawia skład ziarnowy próbki wyjściowej o pełnym składzie. Krzywe reologiczne zawiesin sporządzonych z tak przygotowanych mieszanin ziarn pokazano na rys. 5. Na rys. 6 - lepkość, która była liczona z nachylenia krzywych na rys. 5 dla prędkości ścinania 20 s^{-1} , jest pokazana w funkcji zawartości klasy drobnej ($-20 \mu\text{m}$). Rysunek 6 potwierdza, że skład ziarnowy zawiesiny ma olbrzymi wpływ na lepkość.

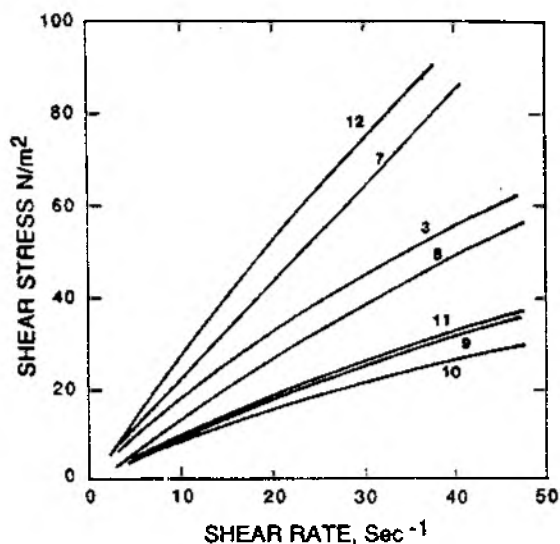
Ten sam koncept był wykorzystany w naszych pracach w badaniach magnetytowych cieczy ciężkich [8]. W pracy tej dwie klasy ziarnowe magnetytu, w których średnia wielkość ziarn wynosiła około $5 \mu\text{m}$ i $40 \mu\text{m}$ były mieszane w różnych proporcjach i sporządzano z nich zawiesiny zawsze o takiej samej zawartości magnetytu (15 % objętościowo, co odpowiada gęstości cieczy ciężkiej 1.6 g/cm^3). Rysunek 7 pokazuje, że przy około 30 % zawartości ziarn bardzo drobnych (około $5 \mu\text{m}$), lepkość plastyczna zawiesin jest około dwukrotnie mniejsza od zawiesin zawierających tylko ziarna grube ($40 \mu\text{m}$), i jest wielokrotnie niższa od lepkości plastycznej zawiesiny zawierającej tylko ziarna drobne. Wpływ upakowania na lepkość jest zatem widoczny nie tylko przy bardzo wysokich zawartościach części stałych w zawieszynie.

Zwilżalność powierzchni węgla

Rysunek 8 przedstawia zwilżalność węgla o różnym stopniu uwęglenia [9]. Ponieważ części lotne są we wszystkich klasyfikacjach węgla podstawowym parametrem, według którego węgle są klasyfikowane, w

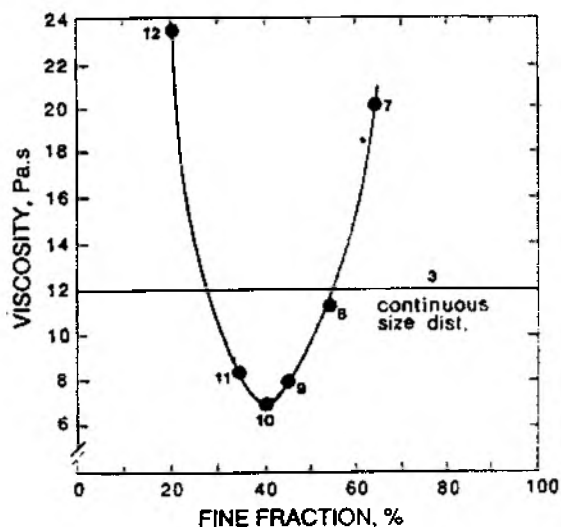
Rys. 5.
Krzywe reologiczne zawiesin węglowo - wodnych zawierających 72 % wag. węgla próbek dwuskładnikowych [7].

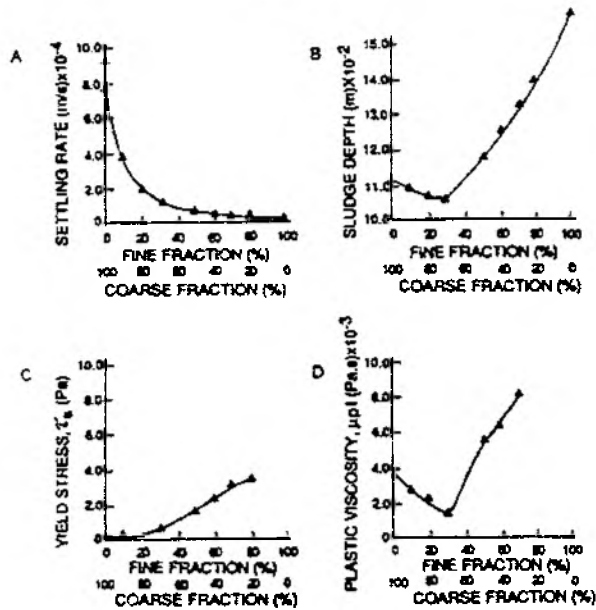
Fig. 5.
Rheological curves for coal - water slurries at coal concentration of 72 % by weight prepared using the coal samples with bimodal particles size distribution [7].



Rys. 6.
Wpływ stosunku zawartości ziarn drobnych w dwuskładnikowych zawiesinach na lepkość pozorną zawiesin węglowo-wodnych [7].

Fig. 6.
Apparent viscosity of coal-water slurries with bimodal coal size distribution as a function of fine fraction content [7].





Rys. 7. Prędkość sedymentacji (a), objętość warstwy osadzonego materiału (b), Binghamowskie naprężenie graniczne (c) i lepkość plastyczna (d) magnetytowej cieczy ciężkiej w funkcji zawartości ziarn drobnych i grubych w zawieszynie magnetytu [8].

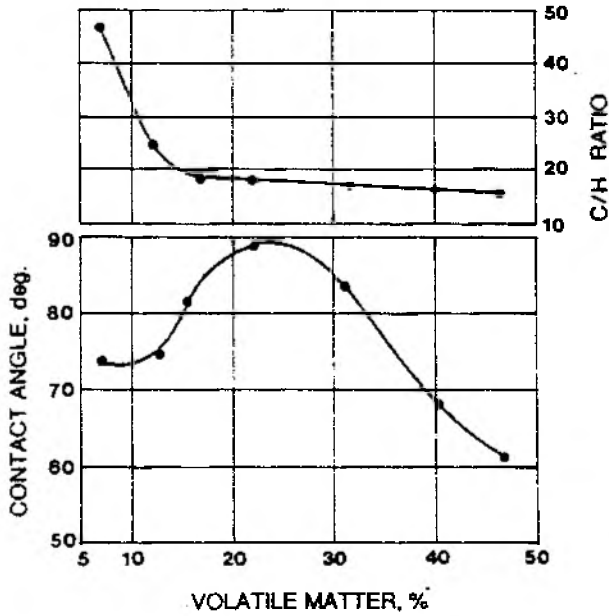
Fig. 7. Settling rate (a), sludge depth (b), Bingham yield stress (c) and plastic viscosity (d) of magnetite dense media as a function of percentage of fine and coarse material [8].

wielu - szczególnie starszych - publikacjach parametr ten był używany do charakteryzowania typu węgla. W nowszych publikacjach stopień uwęglenia jest zwykle scharakteryzowany zawartością pierwiastka C.

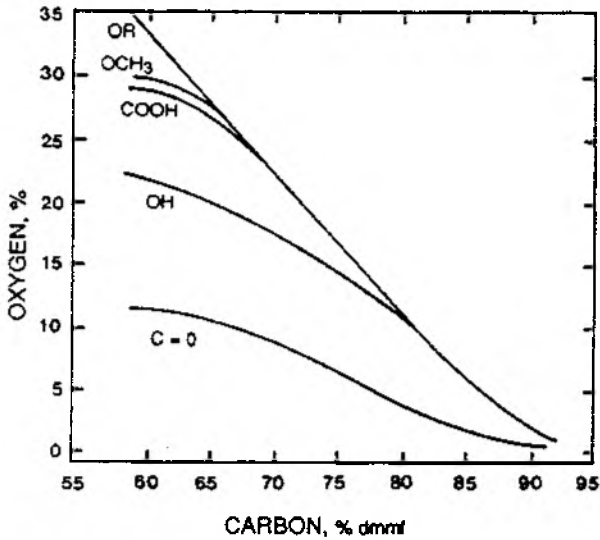
Jak to zostało pokazane po raz pierwszy przez Ichnatowicza (Rys. 9 [10]), zawartość tlenowych grup funkcyjnych w węglu maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia. Malejąca zawartość grup tlenowych zmniejsza energię adhezji wody do węgla i prowadzi do wzrostu hydrofobowości węgla. Zależność pomiędzy zwilżalnością węgla i zawartością grup tlenowych była wielokrotnie potwierdzona eksperymentalnie [11,12,13].

Klassen [9] i Taggart [14] uważają, że dla węgla o wysokim stopniu uwęglenia, zwilżalność odzwierciedla stosunek zawartości C/H w węglu, który wzrasta gwałtownie dla węgla starszych. Wzrost stosunku C do H oznacza wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych w węglu, które nie są tak hydrofobowe jak węglowodory parafinowe. Zawartość różnych węglowodorów w zależności od stopnia uwęglenia przedstawia rysunek 10 [15].

Rysunek 11 zaczerpnięty z pracy Aplana i jego współpracowników [16]



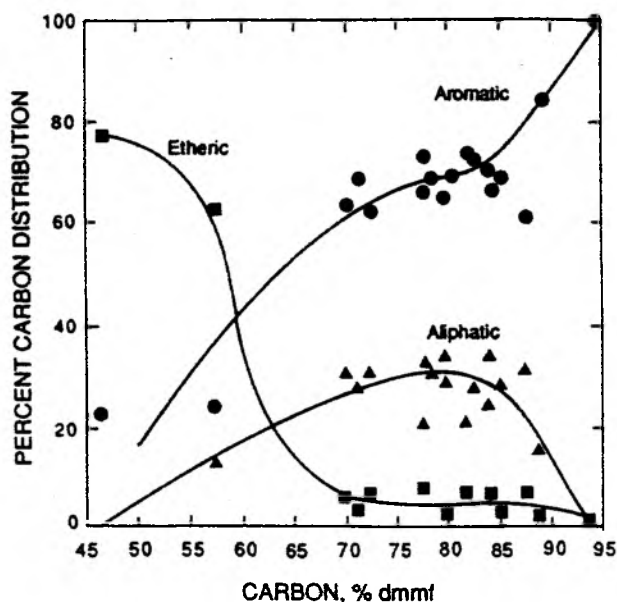
Rys. 8.
Kąt zwilżania dla węgla o różnym stopniu uwęglenia [9].
Fig. 8.
Effect of coal rank on surface wettability [9].



Rys. 9.
Zawartość tlenowych grup funkcyjnych w węglach o różnym stopniu uwęglenia [10].
Fig. 9.
Functional oxygen groups in coal [10]

odśnięcia jeszcze jeden ważny efekt. Pomiar kąta zwilżania na węglu może zależeć (i to bardzo) od stosowanej techniki pomiarowej. Jak to pokazuje rysunek 11 kąt zwilżania jest znacznie większy, kiedy dla pomiaru kąta zwilżania nanosi się kroplę wody na suchą powierzchnię węgla. W pomiarze metodą uwiecznionego pęcherzyka, odpowiednio przygotowany kawałek węgla jest najpierw zanurzany do wody na pewien okres czasu i dopiero następnie mierzy się kąt przy pęcherzyku podprowadzonym do powierzchni węgla. Oczywiście różny w obu przypadkach jest czas kontaktowania się węgla z wodą i jak to zostało wyjaśnione wpływ ten jest uzależniony od porowatości węgla i jego zwilżalności.

Dla wytlumaczenia zwilżalności węgla Keller [17] przyjął, że powierzchnia węgla jest mozaiką budowaną przez węglowodory aromatyczne i parafinowe, grupy tlenowe, różnego rodzaju minerały i pory. Keller przyjął $\theta = 88^\circ$ dla węglowodorów aromatycznych, $\theta = 110^\circ$ dla węglowodorów parafinowych, $\theta = 0^\circ$ dla polarnych grup tlenowych, $\theta = 0^\circ$ dla wtrąceń mineralnych i $\theta = 0^\circ$ dla porów, które przyjęto, że są wypełnione wodą. Kąt zwilżania dla różnych węgla liczony w oparciu o równanie Cassie-Baxtera dał krzywą zbliżoną do wyników pomiarów. To, że węgiel jest niezwykle niejednorodny, jest rzeczą powszechnie znaną,



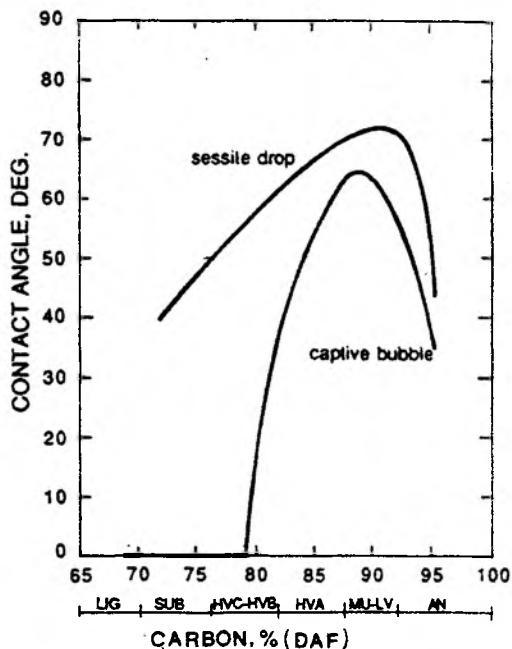
Rys.10. Wpływ stopnia uwęglenia na zawartość różnych węglowodorów w węglu [15].

Fig.10 Carbon distribution in coals of varying rank [15].

niejednorodność ta jest jednakże mało poznana i mało znany jest jej wpływ na rzeczywiste własności powierzchniowe węgla. Prace podobne do cytowanej tu publikacji Kellera [17,18] są niezwykle potrzebne dla pełnego zrozumienia tego zagadnienia.

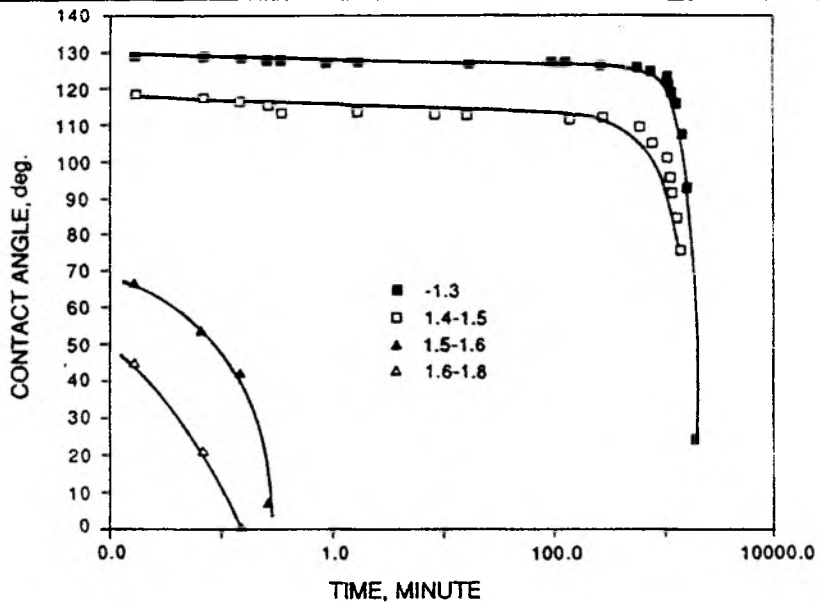
W naszej pracy, która ostatnio została zgłoszona do druku w Powder Technology [19], kąt zwilżania był mierzony na dyskach otrzymywanych przez sprasowanie drobno zmielonego węgla pod dużym ciśnieniem, które jednakże nie prowadzi jeszcze do kruszenia ziarn. Ponieważ porowatość dysku zależy od ciśnienia, mierzony kąt zwilżania również zależał od ciśnienia. Stwierdzono, że dla dysków o średnicy 25.4 mm (1 inch) ciśnienia muszą przewyższać 25 MPa. Rys. 12 pokazuje zależność kąta zwilżania od czasu kontaktowania z wodą dla różnych frakcji otrzymanych z rozdziału próbki węgla w cieczach ciężkich.

Frakcja 1.3 zawierała 2.6% popiołu, frakcja 1.4-1.5 18.8% popiołu, a frakcja 1.5-1.6 39.6 % popiołu. Wykres pokazuje, że dla produktu hydrofilowego o wysokiej zawartości popiołu, mierzony kąt zwilżania szybko maleje z czasem. Jest to wynikiem szybkiego wypełniania porów przez wodę; zgodnie z modelem Kellera dla takiego węgla należy przyjąć dla porów $\theta = 0^\circ$. Jednakże dla węgla bardzo hydrofobowego, kąt zwilżania jest stały przez bardzo długi okres czasu, dla ciał hydrofobowych pory nie są wypełniane przez wodę i ich obecność zwiększa hydrofobowość takiego ciała. Obserwacje te mają bezpośredni związek z własnościami zawiesin węglowo-wodnych i będą dalej omawiane w tej pracy.



Rys.11. Wpływ stopnia uwęglenia na zwilżalność węgla mierzona metodą swobodnej kropli lub uwięzionego pęcherzyka [16].

Fig.11. Effect of coal rank on the surface properties of coal as measured by the sessile drop or captive-bubble methods [16].



Rys.12. Kąt zwilżania mierzony na dyskach ze sprasowanego drobnego węgla w zależności od czasu kontaktowania się kropli wody z powierzchnią dysku [10].

Fig.12. The contact angle on coal discs surface vs. time [10].

Odczynniki chemiczne w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych

W preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych główne typy stosowanych dodatków chemicznych to środki regulujące lepkość i stabilizujące zawiesinę. Jak to widać z rys.3, w zawiesinach o dużej zawartości części stałych agregacja ziarn powodująca powstawanie luźnych przestrzennych struktur może prowadzić do wzrostu stabilności, podczas gdy dyspergowanie obniża lepkość.

Olbrzymia liczba różnego rodzaju związków chemicznych była i jest ciągle badana w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych. Stosowanie takich dodatków jest zwykle obwarowane patentami, a prace opisujące wyniki pomiarów celowo pomijają skład chemiczny dodatków. Dlatego zostaną tu podane tylko przykłady substancji, które mogą znaleźć zastosowanie w tej dziedzinie. Ważniejsze jest, jak zwykle, zrozumienie fizykochemicznych podstaw, na których jest oparte działanie takich środków, i tylko to może doprowadzić do wypracowania właściwej technologii.

Grupa związków dyspergujących i liofilizujących węgiel obejmuje związki niejonowe i anionowe. Związki niejonowe to głównie produkty kondensacji różnych związków organicznych z cząsteczkami tlenu etylenu

lub tlenku propylenu. Przykładem mogą być etoksylované alkiłofenole. Przykładem związków anionowych są ligninosulfoniány amonu, różnego rodzaju kwasy sulfonowe, Aerosol OT, itp. Związki niejonowe są nieczułe na siłę jonową roztworu, układy stabilizowane przez takie związki są jednakże czułe na zmiany temperatury.

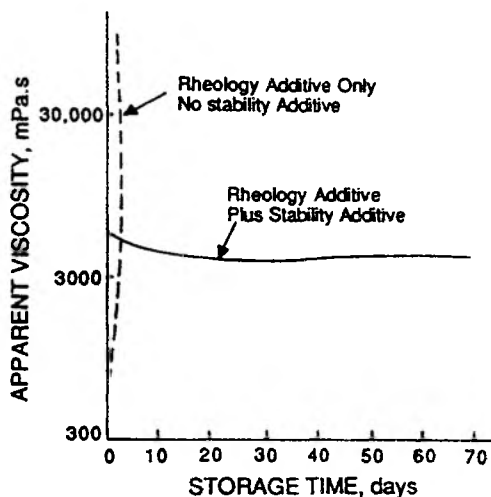
Warto tu zauważyć, że dysperganty typu nisko-cząsteczkowych polielektrolitów wchodzą w użycie jako dodatki w procesie mielenia. Jak to utrzymuje Klimpel [20] poprawa mielenia jest wynikiem obniżenia lepkości zawiesiny w młyńcu. Na tej samej zasadzie działają środki obniżające lepkość zawiesin węglowo-wodnych [21].

Dla zawiesin węglowo-olejowych doskonałym dodatkiem stabilizującym jest woda. Ponieważ węgiel jest niejednorodny [17,18,21], pewne miejsca na jego powierzchni są silnie hydratowane.

Obecność takich miejsc powoduje, że w procesie aglomeracji olejowej mułków węglowych zaglomerowany produkt końcowy zawsze zawiera pewną ilość wody. W przypadku zawiesin ziarn węgla w oleju, małe ilości wody prowadzą do powstawania słabych agregatów, które doskonale stabilizują układ.

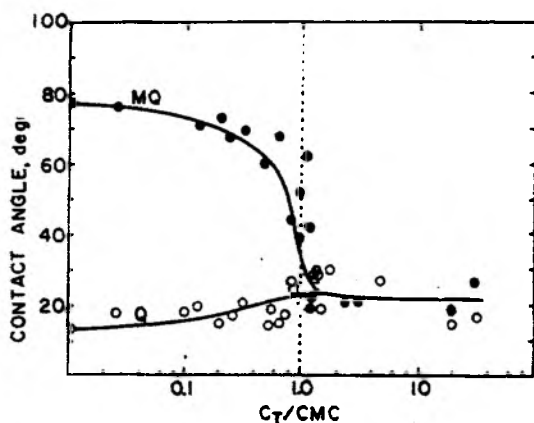
Do środków stabilizujących wlicza się np. poliakryloamidy i polisacharydy. Rys. 13 pokazuje lepkość zawiesiny węglowo-wodnej, w której zastosowano tylko dyspergant, lub dyspergant łącznie z dodatkiem stabilizującym zawiesinę [22].

Dyspergowanie ziarn węglowych w wodzie wymaga liofilizowania ziarn węglowych. Obecność warstwy liofilowej (stabilizacja steryczna), lub ładunku elektrycznego (stabilizacja elektrostatyczna), lub najczęściej obu tych czynników, stabilizuje układ przeciw agregacji. Niezwykle obrazowe i przydatne w zrozumieniu tego procesu są publikacje Głazmana [23,24]. Pokazał on, że typowy koloid liofobowy, zawierający ziarna siarczku arsenu w wodzie, może być stabilizowany dodatkami



Rys. 13. Lepkość pozorna zawiesin węglowo-wodnych z dodatkami tylko obniżającymi lepkość, lub z dodatkami obniżającymi lepkość i stabilizującymi zawiesinę [22].

Fig.13. Stability additives retard sedimentation and hardening in coal - water slurries [22].

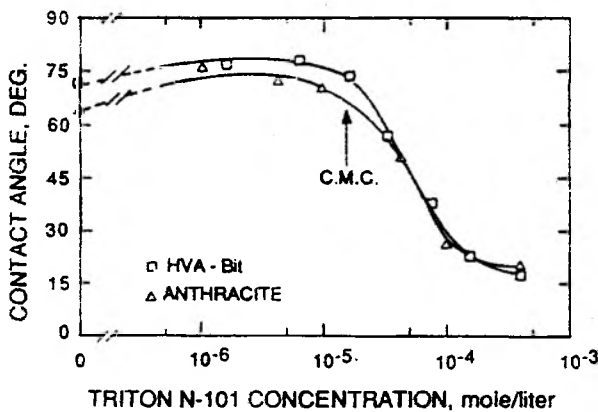


Rys. 14.

Postępujący kąt zwilżania mierzony na hydrofilowej i hydrofobowej metylowanej powierzchni kwarcu w obecności etoksylogowanego nonylo-fenolu zawierającego 9 grup EO w cząsteczce [28].

Fig. 14.

Advancing contact angle versus normalized equilibrium concentration of polyoxyethylene nonyl phenol measured on hydrophilic and methylated hydrophobic quartz [28].



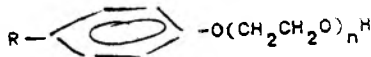
Rys. 15.

Zwilżalność węgla bitumicznego (typ 34) i antracytu w wodnych roztworach Tritonu N-101 [29].

Fig. 15.

Wettability of HVA-Bituminous coal and anthracite as a function of Triton N-101 concentration [29].

alkilo-fenylo-polietylenoglikoli. Są to związki niejonowe o budowie

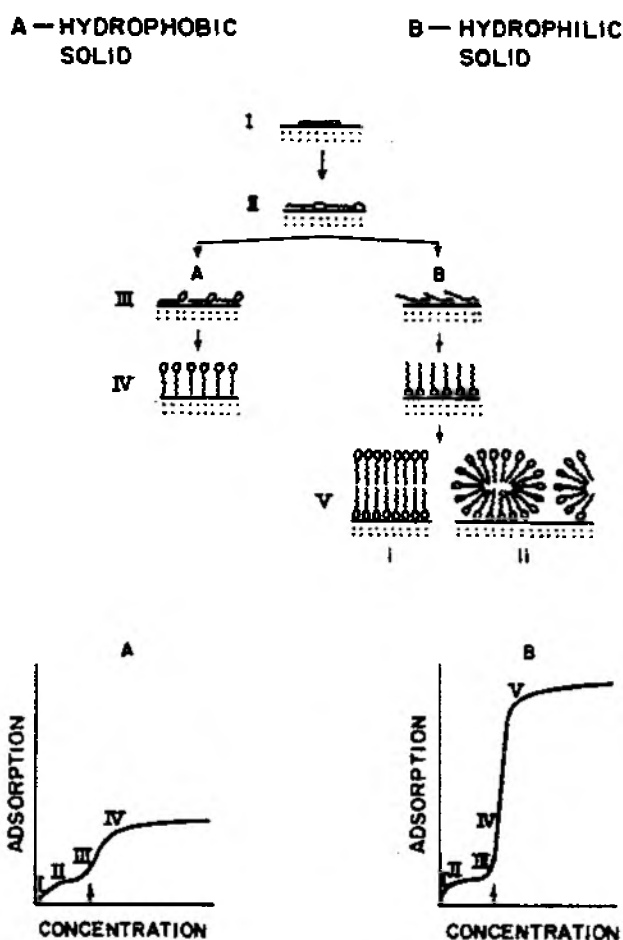


i ich adsorpcja na powierzchni koloidalnych cząstek siarczku zmienia ten koloid z liofobowego w liofilowy. Jest to zatem układ stabilizowany sterycznie przez liofilową warstwę ochronną [25,26] na powierzchni ziarn siarczkowych i przestaje koagulować po dodatku elektrolitu w sposób charakterystyczny dla koloidów liofobowych. Podobny proces zachodzi na powierzchni węgla.

Zawiesina jest stabilizowana przeciw agregacji (dyspergowanie) przez liofilowe warstwy ochronne na powierzchni ziarn węglowych.

Etoksy- i propyloksy-pochodne otrzymywane na drodze kondensacji różnych związków organicznych z tlenkiem etylenu (lub propylenem) mogą mieć dowolnie "przykrojona" długość łańcucha węglowodorowego i liczbę grup hydrofilowych. Tadros [27] użył w badaniach związki zawierające 54 i 88 EO grup w cząsteczce. Związki takie mogą się adsorbować tak na powierzchniach hydrofilowych (Rys.14) jak i na powierzchniach hydrofobowych. W obu przypadkach wynikiem końcowym jest pełna hydrofilizacja powierzchni (rys.14) [28].

Chander [29] w badaniach z węglem użył etoksylogowane oktylo



Rys.16 Model adsorpcji surfaktantów niejonowych na powierzchniach hydrofobowych i hydrofilowych i odpowiadające im izotermy adsorpcji [33].

Fig.16. Model for the adsorption of non-ionic surfactant onto hydrophobic and hydrophilic solids, and the corresponding adsorption isotherms [33].

-fenole (Triton X) i etoksyłowane nonylo - fenole (Triton ND). W obu przypadkach otrzymano podobne zależności (Rys.15). Rysunek ten potwierdza zależność pokazaną na rys.8; początkowo przy małych stężeniach hydrofobowość węgla nieco wzrasta, przy wyższych stężeniach kąt zwilżania maleje do zera.

Rubio z Kitchenerem [30] i Rubio [31] wykazali, że w przypadku tlenku polietylenu, wiązania wodorowe i oddziaływania hydrofobowe są odpowiedzialne za adsorpcję na powierzchniach mineralnych. Thompson i

McEwen [32] utrzymują, że stwierdzone silne oddziaływania pomiędzy pewnymi cząsteczkami polimerów i surfaktantów dowodzą istnienia specjalnego powinowactwa pomiędzy grupą karboksylową i grupą etoksyłową. Jak wiadomo powierzchnia węgla zawiera grupy karboksylowe (i fenolowe) [10] i może to również być przyczyną silnej adsorpcji związków alkilo-etoksyłowych na węglu. Krzywe pokazane na rysunkach 8 i 9 dobrze tłumaczą model adsorpcji związków niejonowych zaczerpnięty z pracy Clunie i Ingrama (rys.16) [33].

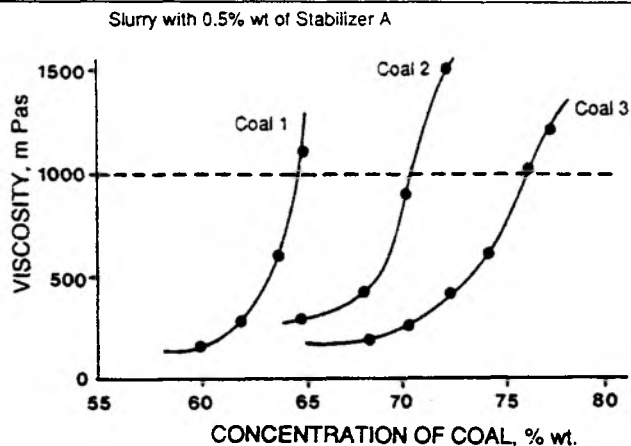
Zaskakujące są wyniki badań, w których preparowano zawiesiny węglowo-wodne z węgla o różnym stopniu uwęglenia. Zgodnie z tym co powiedziano wcześniej, węgle energetyczne i gazowo-energetyczne, które są znacznie mniej hydrofobowe od węgla koksujących (rys.8), powinny tworzyć lepiej zdyspergowane zawiesiny. W rzeczywistości z węgla tych jest o wiele trudniej otrzymać zawiesiny o wysokiej zawartości części stałych jak to zostanie pokazane poniżej.

Schwartz [34] użył w swoich doświadczeniach trzy różne typy węgla. Zawartość pierwiastka C, wodoru i tlenu w tych próbkach podano poniżej.

	Węgiel Nr.1	Węgiel Nr.2	Węgiel Nr.3
C/O	4.6	12.7	20.9
C/H	13.6	15.9	18.5

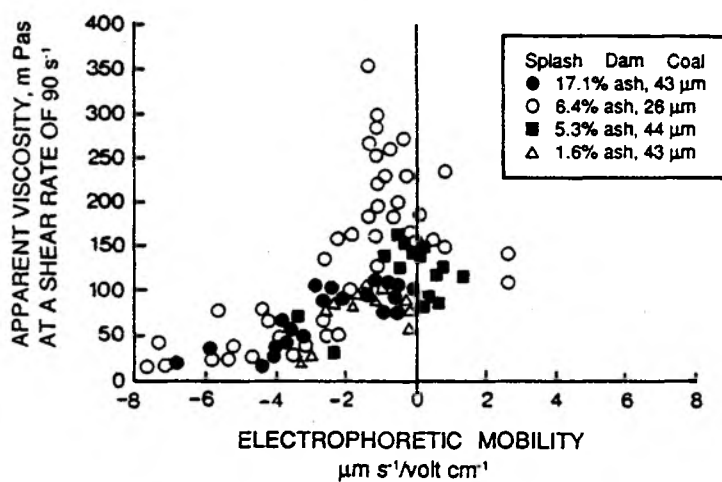
Węgiel Nr.1 był zwilżany całkiem przez wodę ($\theta = 0^\circ$) i przez wodne roztwory wodnego kopolimeru tlenku etylenu i tlenku propylenu. Węgle Nr.2 i Nr.3 były hydrofobowe w wodzie ($\theta = 90^\circ$), kąt zwilżania malał do około 40° dla węgla Nr.2 i około 20° dla węgla Nr.3 w roztworze badanego dysperganta. Jak to pokazuje rys.17, dla próbki Nr.1 maksymalna zawartość węgla w zawieszynie węglowo-wodnej wynosi 64 %. Przy takiej zawartości węgla lepkość pozorną przekracza dopuszczalną wartość 1000 mPa s (równoważne z 1000 cP). W przypadku węgla Nr.2 i Nr.3 graniczne zawartości węgla w zawieszynie dochodzą do 70 i 74 % przy lepkości 1000 mPa s. Praca ta pokazuje jasno wpływ własności powierzchniowych węgla na lepkość zawiesin węglowo-wodnych. Wyniki te potwierdzili badacze japońscy [35].

Dla zrozumienia własności zawiesin węglowo-wodnych trzeba sobie uzmysłowić, że z jednej strony lepsza zwilżalność węgla młodych prowadzi do lepszego zdyspergowania ziarn takiego węgla w wodzie, z drugiej jednakże strony pory takich węgla szybko wypełniane są wodą (rys.12 [18]). Przy tak dużych zagęszczeniach, gwałtownie zmniejsza to ilość wolnej wody w przestrzeniach międzyziarnowych i prowadzi do wzrostu lepkości [36].



Rys.17. Lepkość pozorna zawiesin węglowo-wodnych przygotowanych z różnych węgla [34].

Fig.17. Apparent viscosity of coal-water slurries prepared using various coals [34].



Rys.18. Zależność pomiędzy lepkością pozorną zawiesin węglowo-wodnych i ruchliwością elektroforetyczną ziarn węglowych mierzona w zawiesinach o 50 % zagęszczeniu [43,4].

Fig.18. Relation between apparent viscosity and electrophoretic mobility in 50 wt. % coal-water suspensions [43,4].

Jak to pokazał Taweel [37], utlenianie węgla prowadzi początkowo do obniżenia lepkości pozornej zawiesiny węglowo-wodnej, wraz ze wzrostem utlenienia lepkość pozorna ponownie rośnie i obserwacje takie mogą być wytłumaczone w podobny sposób.

Analizowane tu prace pokazują zatem, że lepsze wyniki otrzymuje się z użyciem węgla o wyższym stopniu uwęglenia. Są one bardziej hydrofobowe, wymagają zatem liofilizujących dyspergantów, ale w takich przypadkach można otrzymać zawiesiny o wymaganej wysokiej zawartości części stałych. Węgiel, jak wiadomo, musi być wzbogacany przed preparowaniem zawiesiny węglowo-wodnej. Operacja ta obniża zawartość części mineralnych. Wzbogacony produkt końcowy jest zatem bardziej hydrofobowy i wpływa to korzystnie na własności zawiesiny. Jednakże obecność odczynników flotacyjnych w końcowym produkcie może mieć wpływ na własności zawiesiny i musi być również brana pod uwagę.

Pomiary elektrokinetyczne w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych

Jest oczywiste, że w tego rodzaju badaniach próbowano korelować mierzone własności zawiesin węglowo-wodnych, np. lepkość, z potencjałem elektrokinetycznym ziarn węglowych. Jest to niezwykle kontrowersyjny przedmiot. Pomiary potencjału elektrokinetycznego są zwykle dokonywane z użyciem dzetametru, który pracuje na zasadzie mikro-elektroforezy. W pomiarach takich obserwuje się zachowanie pojedynczych ziarn w polu elektrycznym w bardzo rozcieńczonej zawieszynie. Na wartość potencjału elektrokinetycznego ziarn węglowych ma wpływ nie tylko powierzchnia węgla (potencjał powierzchni), ale również koncentracja i wartościowość jonów w roztworze (siła jonowa roztworu). W układach bardzo rozcieńczonych zawierających nieliczne ziarna zawieszony w dużej ilości roztworu, wkład potencjału powierzchni ma znaczenie zasadnicze; w zawiesinach o dużym zagęszczeniu części stałych wpływ jonów przestrzeniach międzyziarnowych będzie miał znaczenie dominujące [4]. Ponadto odległość pomiędzy ziarnami może być w przypadku dużych zagęszczeń tak mała, że nastąpi nakładanie się warstw podwójnych. Jest również wiadome, że niektóre składniki węgla ulegają rozpuszczeniu w wodzie i ich stężenie w przestrzeniach międzyziarnowych może być całkiem inne niż w zawiesinach rozcieńczonych. Składniki takie mogą także ponadto ulegać hydrolizie i readsorpcji na powierzchni ziarn węglowych. Wszystko to może prowadzić do sytuacji, w której potencjał elektrokinetyczny tego samego węgla mierzony w bardzo małym zagęszczeniu (mikroelektroforeza), lub przy dużych zagęszczeniach (elektroforeza masowa [38,39], akustoelektroforeza [40]) może być bardzo różny [41,42].

Na rys.18 pokazano korelację pomiędzy lepkością pozorną zawiesin węglowo-wodnych i ruchliwością elektroforetyczną ziarn węglowych mierzoną przy 50 % zagęszczeniu węgla [43]. Jak widać z tego rysunku, lepkość pozorna zawiesin jest wysoka, kiedy wartość ruchliwości elektroforetycznej jest bliska zera. W takich warunkach zawieszyna prawdopodobnie ulega koagulacji, co prowadzi do wzrostu lepkości.

Podsumowanie

Jak to pokazano, zawiesziny węglowo-wodne o wysokiej zawartości części stałych (70 % i więcej) można otrzymać z węgla hydrofobowych, tzn. węgla o wyższym stopniu uwęglenia. Technologia "od pokładu do pary", jak na to wskazuje sama nazwa, ma jednakże tylko zastosowanie tylko do węgla energetycznych. Zagadnienie to nie zostało jeszcze całkowicie rozwiązane. W kraju takim jak Polska, w którym energetyka prawie całkowicie oparta jest na węglu, badania tego typu powinny stać się przedmiotem dużego międzyresortowego programu badawczego. Prace te musiałyby jednakże być podjęte bardzo szybko, jeżeli mają doprowadzić do jakichkolwiek nowych (polskich) rozwiązań. W pełni wyposażone laboratoria badawcze Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, mogłyby odegrać bardzo przydatną rolę w prowadzeniu takich prac i przygotowaniu młodych kadr do kontynuowania tematyki również i w Kraju.

Rozwiązanie problemu otrzymywania zawieszin węglowo-wodnych z węgla energetycznych jest zagadnieniem interesującym wiele krajów i nowa udana technologia ma wszelkie szanse na szerokie zastosowanie.

Literatura

1. J.S.Laskowski, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 19, 27 (1987).
2. P.Marnell, W.N.Poundstone i W.Halvorsen, *Coal-water slurries: a seam-to-seam strategy*. 5th Annual Symposium on Industrial Coal Utilization, Pennsylvania, June, 1983.
3. G.Papachristodoulou i O.Trass, *Canadian J. Chem. Eng.*, 65, 177 (1987).
4. J.S.Laskowski i G.D.Parfitt, *Electrokinetics of Coal-Water Suspensions, Interfacial Phenomena in Coal Technology* (G.D.Botsaris i Y.M.Glazman, eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, str. 279-328.
5. J.P.Friend i J.A.Kitchener, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 107, (1973).
6. C.C.Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, 23, No.9, 1052 (1931).
7. F.Ferrini, V.Battarra, E.Donati i C.Piccini, *Optimization of particle grading for high concentration coal slurry*. 9th Intern. Conf. Hydraulic Transport of Solids in Pipes, Rome, October, 1984.
8. B.Klein, S.J.Partridge, J.S.Laskowski, *Influence of physicommechanical properties on the rheology and stability of magnetite dense media. Production and Processing of Fine Particles* (A.J.Plumpton, ed.), Pergamon Press, Montreal, 1988, str. 397.
9. V.I.Klassen, *Flotacja węgla*, Wyd. Śląsk, Katowice, 1986.
10. A.Ihnatowicz, *Biuletyn Głównego Instytutu Górnictwa*, Nr.125, Katowice, 1952.
11. R.Kaji i inni, *Proc. 5th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Tech.* (Tampa, 1983), U.S. Dept. of Energy, Pittsburgh, 1983, str.151.
12. T.Iharashi i inni, *Proc. 6th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Tech.* (Orlando, 1984), U.S.Dept.of Energy, Pittsburgh, 1984, str.283.
13. J.A.Gutierrez-Rodriguez i F.F.Apian, *Colloids and Surfaces*, 12, 27 (1984).
14. A.F.Taggart, T.C.Taylor i C.R.Ince, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 67, 286 (1930).

15. D. D. Whitehurst, T. O. Mitchell i M. Farcasiu, Coal Liquefaction, Academic Press, New York, 1980.
16. J. A. Gutierrez-Rodriguez, R. J. Purcel i F. F. Aplan, Colloids and Surfaces, 12, 1 (1984).
17. D. V. Keller, Colloids and Surfaces, 22, 21 (1987).
18. D. V. Keller i W. Burry, Colloids and Surfaces, 22, 37 (1987).
19. Y. B. He i J. S. Laskowski, Contact angle measurements on discs compressed from fine coal, Powder Technology, zgłoszone do druku.
20. R. R. Klimpel, Grinding aids based on slurry rheology control, Reagents in Mineral Technology (P. Somasundaran i B. M. Moudgil, eds.), Marcel Dekker, 1987, str. 179.
21. J. S. Laskowski i R. J. Pugh, Dispersions stability and dispersing agents. Rozdział w książce Colloid Chemistry in Mineral Processing (J. S. Laskowski i J. Ralston, eds.), Elsevier, 1991. W druku.
22. L. Pommier, T. Frankiewicz i W. Weissenberger, Minerals & Metallurgical Processing, 1, 62 (1984).
23. Y. M. Glazman, Discuss. Farad. Soc., 42, 255 (1966).
24. Y. M. Glazman, G. D. Botsaris i P. Donsky, Colloids and Surfaces, 21, 431 (1986).
25. R. H. Ottewill, Effect of nonionic surfactants on the stability of dispersions. Nonionic Surfactants (M. J. Schick, ed.), Marcel Dekker, New York, 1967, str. 627.
26. D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, London, 1983.
27. Th. F. Tadros, 2nd European Conference Coal Liquid Mixtures, The Inst. Chem. Eng. Symp. Series No. 95, London, 1985, str. 1.
28. P. J. Scales, F. Grieser, D. N. Furlong i T. W. Healy, Colloids and Surfaces 21, 55 (1986).
29. S. Chander, B. R. Mohal i F. F. Aplan, Colloids and Surfaces, 26, 205 (1987).
30. J. Rubio i J. A. Kitchener, J. Coll. Interf. Sci., 57, 670 (1976).
31. J. Rubio, Colloids and Surfaces, 3, 79 (1981).
32. L. Thompson i A. McEwen, J. Coll. Interf. Sci., 93, 229 (1983).
33. J. S. Clunie i B. T. Ingram, Adsorption of nonionic surfactants. Adsorption from Solutions at the Solid/Liquid Interface (G. D. Parfitt i C. H. Rochester, eds.), Academic Press, 1983, str. 105.
34. E. Schwartz, Physical properties of coal surfaces and their interrelation with stabilizers. Proc. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Department of Energy, 1985, str. 41.
35. T. Igarashi et al. Effects of weathering of coals on slurrabilities. 6th Int. Symp. Coal Combustion and Technology (Orlando, 1984), U.S. Deptment of Energy, Pittsburgh, 1984, str. 283.
36. G. D. Botsaris i Y. M. Glazman, Stability and rheology of coal slurries. Interfacial Phenomena in Coal Technology (G. D. Botsaris i Y. M. Glazman, eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, str. 199.
37. A. M. Taweel, O. Fadalay i J. C. T. Kwak, Effect of coal properties on the rheology and stability of CWS fuels. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Department of Energy, New Orleans, 1985, str. 15.
38. P. Sennett i J. R. Olivier, Ind. Eng. Chem., 57, 32 (1965).
39. M. J. B. Franklin, J. Oil Color Chem. Assoc., 51, 499 (1968).
40. B. J. Marlow, D. Fairhurst i H. P. Pendse, Langmuir, 4, 611 (1988).
41. E. Z. Cassasa, G. D. Parfitt, A. S. Rao i E. W. Toor, The effects of surface active agents on coal/water slurry stability. 6th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Technology (Orlando, 1984), U.S. Department of Energy, Pittsburgh, 1984.
42. H. Atlas, E. Z. Cassasa, G. D. Parfitt i E. W. Toor, The effects of cleaning and beneficiation on coal/water surface chemistry. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Dept. of Energy, Pittsburgh, 1985, str. 1.
43. H. Atlas, E. Z. Cassasa, G. D. Parfitt, A. S. Rao i E. W. Toor, Proc. 10th Annual Powder and Bulk Solids Conf., Chicago, May 1985.

Abstract

Laskowski J.S., 1991. Physicochemical Problems of Coal Preparation. Part II Coal - Water Slurries. Physicochemicals Problems of Mineral Processing., 24; 11-31 (polish text)

Concentrated suspensions of fine coal in water, referred to as coal-water fuels (or coal-water slurries), are becoming the most interesting example of industrial colloid chemistry. The properties of such systems: rheology and stability, depend upon coal surface chemistry, applied chemical additives and coal particle size distribution. While highly loaded slurries (70% by weight and more) can be obtained from higher rank coals, the preparation of the loaded coal-water slurries from hydrophilic thermal coals still poses a serious problem.

R. H. YOON*
R. Q. HONAKER*
G. H. LUTTRELL*

APPLICATION OF THE SELECTIVE HYDROPHOBIC COAGULATION PROCESS FOR UPGRADING CARBONACEOUS MATERIAL

It has been shown that naturally hydrophobic carbonaceous materials such as coal and graphite can be selectively coagulated and separated from hydrophilic impurities without using oily agglomerants, flocculants or electrolytes. The coagulation occurs at ζ -potentials significantly higher than those predicted by the classical DLVO theory, suggesting that it is driven by the hydrophobic interaction. In the present work, the energy barriers for the coagulation of a hydrophobic coal sample have been calculated using the extended DLVO theory which incorporates the hydrophobic interaction energy in addition to the dispersion and the electrostatic energies. For the coagulation of minerals present in the coal, the classical DLVO theory has been used for the energy barrier calculation. The results of these calculations provide an excellent correlation with the results of a series of Selective Hydrophobic Coagulation (SHC) tests conducted with run-of-mine coal and graphite samples.

INTRODUCTION

The classical DLVO theory [1-2] has been used extensively for describing the stability of lyophobic colloids. It states that the potential energy (V_T) of interacting particles is given by the sum of the repulsive electrostatic interaction energy (V_E) and the attractive London-van der Waals dispersion energy (V_D) as follows:

$$V_T = V_E + V_D, \quad (1)$$

in which

$$V_E = \frac{\epsilon a \psi_d^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa H)], \quad (2)$$

and

$$V_D = - \frac{aA_{131}}{12H}, \quad (3)$$

*Virginia Center for Coal and Minerals Processing, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia

where A_{131} is the Hamaker constant for two spheres of 1 in a medium 3, a the radius, H the separation distance, ϵ the dielectric constant, Ψ_d the Stern potential, and κ is the Debye reciprocal length. Methods for determining the various parameters of Equations (2) and (3) have been described in literature [3-6].

While the classical DLVO theory is useful for describing the stability of moderately hydrophilic and weakly hydrophobic particles, it fails with very hydrophobic particles. Xu and Yoon [7-8] have shown that unoxidized bituminous coals can be coagulated under conditions of high ζ -potentials, indicating that there may be an additional attractive energy other than V_D . Thus, the classical DLVO theory has been extended as follows:

$$V_T = V_E + V_D + V_H, \quad (4)$$

in which V_H represents the additional attractive energy associated with the hydrophobic particles. This hydrophobic interaction energy has been expressed in terms of the non-dispersion component of the work of adhesion (W_a^{nd}) of water on a solid of interest as follows:

$$V_H = \frac{aD_0C_m}{2(1 + \exp[b(W_a^{nd} - K)])} \exp\left(-\frac{H}{D_0}\right), \quad (5)$$

in which C_m , b and K are empirical fitting parameters and D_0 is the decay length. Assuming that $D_0 = 10.3$ nm, Xu and Yoon [11] determined the values of these fitting parameters by conducting coagulation experiments with particle suspensions of different hydrophobicities.

Based on the extended DLVO theory embodied in Eqs. (4) and (5), a process of separating hydrophobic particles from hydrophilic ones has been developed. In this process, which is referred to as selective hydrophobic coagulation (SHC), hydrophobic particles are selectively coagulated while hydrophilic particles are kept in suspension. The separation can be achieved normally by simple pH control without using an agglomerant. In this communication, examples of using the SHC process for cleaning fine coal and graphite are given, while the theoretical basis of the process is also discussed.

EXPERIMENTAL

SAMPLE: A majority of the SHC tests was conducted using a

run-of-mine Elkhorn No.3 seam coal, assaying 12.0% ash and 0.81% sulfur. A number of different coal samples was also used in batch SHC tests. As soon as each sample was received, it was crushed to -6 mm using a laboratory jaw crusher. The crushed coal was then split into representative lots of 1,000 grams each, placed into air-tight containers, and stored in a freezer at -20 C° to minimize oxidation.

For the contact angle measurements, chunky specimens of the Elkhorn No.3 coal were obtained by heavy medium separation using magnetite. The low-gravity fraction was washed with distilled water and air-dried. The samples were cut by a diamond saw and wet-polished using 6-, 3-, and $1/4\text{-}\mu\text{m}$ diamond pastes on a Texmet-covered disk. The final polishing was done on a microcloth-covered disk with $0.05\mu\text{m}$ alumina. A part of the precleaned coal samples were ground to -400 mesh for ζ -potential measurements.

Amorphous and crystalline graphite samples were obtained from Kyerim Graphite Company and Kumam Graphite Company, Korea, respectively. The amorphous graphite sample was a flotation product containing 17.0% ash and 81.03% fixed carbon. The crystalline graphite sample was a run-of-mine ore containing 85.26% ash and 11.91% fixed carbon. Both samples were 100% finer than 200 mesh. They were split into representative lots of 1,000 grams each using a laboratory splitter.

A pure $-5\ \mu\text{m}$ silica sample was acquired from United States Silica, Berkeley Springs, West Virginia for both coagulation efficiency and ζ -potential measurements. Kaolin samples were obtained from Fisher Scientific for the same purpose.

BATCH SHC TEST: Prior to each experiment, a 1,000 gram coal sample was dry-pulverized in a laboratory hammer mill to -100 mesh. This procedure was followed by wet-grinding at 30% solids in a 13.3-cm diameter Szegvari stirred ball mill using 3.2-mm diameter stainless steel balls. Each sample was micronized for 30 minutes resulting in a mean particle diameter of approximately $5\ \mu\text{m}$. The samples were then diluted to an appropriate pulp density (0.5-3.0%) in a conditioning sump. The pH of the slurry was adjusted to a desired value by adding either sodium hydroxide or hydrochloric acid.

A 1,000 ml slurry was agitated for 5 minutes at 750 rpm using a 3-inch serrated disk impeller. The mixing vessel was made of 6-inch diameter Plexiglas equipped with four $1/2$ -inch baffles equally spaced along the inside walls. After agitation, the slurry was let to stand for 5 minutes to allow for coagula growth and sedimentation. The supernatant containing the dispersed mineral matter was siphoned off, leaving the settled coagula in the container. If necessary, the coagula were redispersed by adding more water and the above procedure was repeated

several times to obtain a desired product quality.

COAGULATION EFFICIENCY MEASUREMENTS: The effect of pH on the coagulation of kaolin and silica was studied by determining the coagulation efficiency in the same manner as described by Xu and Yoon [7-8]. Each experiment was conducted by suspending 10 grams of the sample in a 500-ml KCl solution (10^{-3} M), and agitating it for 5 minutes at 750 rpm. The mixing tank was made of a 3 1/2 inch diameter Plexiglass cylinder equipped with 4 baffles and a 1 3/4 inch diameter variable-speed impeller. After agitation, the suspension was allowed to settle for 3 minutes and 300 ml of the supernatant was removed by siphoning. The solids in the supernatant were weighed after filtration and drying. The coagulation efficiency, E_c , was calculated as

$$E_c = 100(W_i - W_f)/W_p \quad (6)$$

where W_i is the initial weight of solids in the supernatant prior to coagulation and W_f is the weight after coagulation.

ELECTROKINETIC STUDIES: The ζ -potential measurements were conducted using a Pen-Kem Model 501 Lazer Zee meter. The suspension was prepared by adding 0.02 grams of sample to a 500 ml KCl solution (10^{-3} M). Sodium hydroxide or hydrochloric acid was added to adjust the pH to a desired value. At least three measurements were taken and averaged for each sample.

CONTACT ANGLE MEASUREMENT: Contact angles were measured using a Rame-Hart contact angle goniometer. The sessile drop technique was employed in a closed container to conduct these measurements under equilibrium vapor pressure. An average of 10 measurements was obtained at different sites and specimens and averaged.

RESULTS

Figure 1 shows the results of a series of SHC tests conducted on the run-of-mine Elkhorn No. 3 seam coal using double-distilled water. At pH 3-8, both coal and mineral matter coagulated, resulting in high combustible recovery and high ash content in the settled coagula. At pH 8-9, only the coal coagulated, while the mineral matter was dispersed, resulting in high combustible recovery and low ash content in the settled coagula. A further increase in pH resulted in a sharp drop in coal recovery, because coal particles began to be dispersed as the pH was increased above 9. Thus, the SHC process has a rather narrow window of selectivity at pH 8.5-9.5.

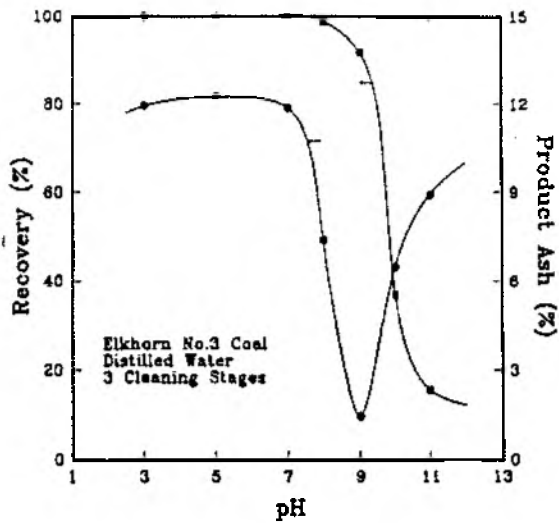


Fig.1.
The effect of pH on combustible recovery and product ash content using an Elkhorn No.3 seam coal (12% ash) in distilled water.

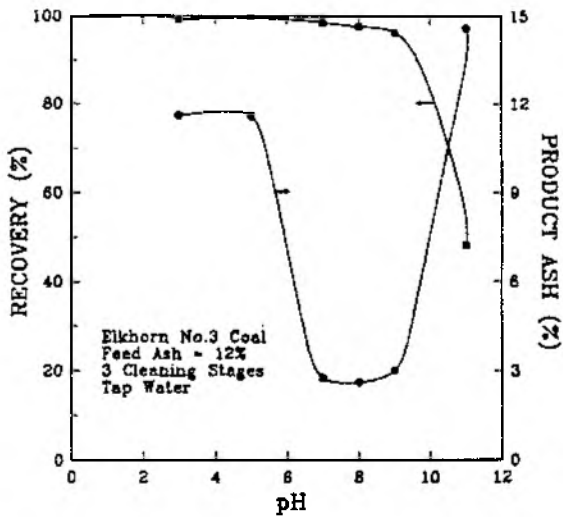


Fig.2.
The effect of pH on combustible recovery and product ash content using an Elkhorn No.3 seam coal (12% ash) in tap water.

The results obtained using tap water (Figure 2) showed a similar trend except that the window of selectivity was pH 7-9, which was significantly broader than the case of using distilled water. This may be attributed to the changes in the coagulation behavior of clays due to the presence of hydrolyzable cations in tap water, as will be discussed further in the later part of this section.

Table 1 shows the results obtained with various coal samples after multiple stages of batch SHC experiments. The coal samples were ground in a stirred ball mill to 3- to 5- μm mean volume size (d_{50}). The product ash contents varied in the 0.36-7.5% range depending on the feed ash, degree of liberation, hydrophobicity and the number of cleaning stages employed. The pyritic sulfur rejection varied from 57 to 88%. With the Elkhorn No.3 coal, which assayed 12% ash and 0.25% pyritic sulfur in the feed, the product assayed only 0.03% pyritic sulfur. In general, the SHC process gave very high combustible recoveries for all the coal samples tested. Most of the test results shown in Table 1 were obtained using tap water; however, deionized water was used for the Pittsburgh No. 8, Illinois No. 6, and Upper Freeport coals. No hydrocarbon oils were used in any of the tests.

Table 1.

Results obtained with Various Coal Samples in Batch SHC Tests.

Coal Seam	Ash (%)		Pyritic Sulfur (%)		Combustible Recovery (%)
	Feed	Product	Feed	Product	
U. Cedar Grove	24.0	5.13	----	----	89.2
U. Cedar Grove	12.0	2.45	----	----	91.1
U. Cedar Grove	3.40	0.98	----	----	93.0
L. Cedar Grove	1.44	0.36	----	----	79.1
Elkhorn No.3	12.0	1.14	0.25	0.03	85.3
Elkhorn No.3	5.25	1.34	----	----	93.9
RL-Coal	5.50	1.84	0.65	0.28	90.5
Upper Freeport	12.0	4.84	1.25	0.41	88.5
Illinois No.6	12.0	4.49	1.72	0.55	92.4
Pittsburgh No.8	14.4	3.45	2.31	0.46	88.1
Splashdam	3.50	2.07	----	----	99.1

In addition to coal, crystalline and amorphous graphite samples were upgraded using the SHC process. The separation of the graphite coagula was accomplished using a continuous screening device. The mean volume particle size of both samples was approximately 3 μm , as measured using an Elzone 80-xy particle size analyzer. The tests were conducted at pH 10 and at 2% solids. As shown in Table 2, the ash content of the run-of-mine crystalline graphite was reduced from 85.26% to 7.68%, while maintaining a high fixed carbon recovery of 92.37% after three cleaning

stages. The ash content of the amorphous graphite, which was a flotation product, was reduced from 17.0% to 5.36%. The fixed carbon recovery for the amorphous graphite remained remarkably high at 99.86%. The tests conducted with both amorphous and crystalline graphite samples produced tailings with high ash contents, indicating the high separation efficiency of the SHC process.

Table 2

Results obtained with Graphite Samples in Continuous SHC Tests

Graphite Type	Cleaning Stage	Ash (%)		Fixed Carbon (%)	Fixed Carbon Recovery (%)
		Product	Tailings		
Amorphous	Feed	17.0	---	81.0	---
	First	8.21	99.1	89.7	100.0
	Second	6.53	98.7	91.1	100.0
	Third	5.36	81.4	91.8	99.9
Crystalline	Feed	85.3	---	11.9	---
	First	38.4	98.1	59.2	100.0
	Second	17.3	86.1	79.0	94.3
	Third	7.68	78.9	86.9	92.4

DISCUSSION

As shown in Figure 1, coal particles can be readily coagulated at pH as high as 9. At this pH, the ζ -potential of the Elkhorn No. 3 seam coal was found to be -43 mV, from which one can calculate V_E using Eq. (2). From the Hamaker constant (A_{11}) of the coal sample obtained using the methylene iodide contact angle technique [3], the complex Hamaker constant (A_{131}) for the coal particles interacting in water was determined to be 8.68×10^{-21} J using the method described by Bargeman et al [4]. This value was used for determining V_D using Eq. (3). Substituting V_E and V_D obtained as such into Eq. (1), the maximum energy barrier ($V_{T,max}$) can be calculated to be 2.942 kT, which is much too large as compared to the kinetic energies (approximately 60 kT) of the particles involved in the SHC process [9]. This finding suggests that the classical DLVO is not adequate for describing the coagulation of very hydrophobic particles, and needs to be extended by incorporating the hydrophobic interaction energy term (V_H), as shown in Eq. (4).

Xu and Yoon [7-8] related V_H with the non-dispersion component of the work of adhesion (W_a^{nd}) of water on different solids, as shown in Eq. (5). For the Elkhorn No.3 coal, (W_a^{nd}) was determined to be 33.68 ergs/cm² from the values of water contact angle ($\theta_v = 67^\circ$) and the

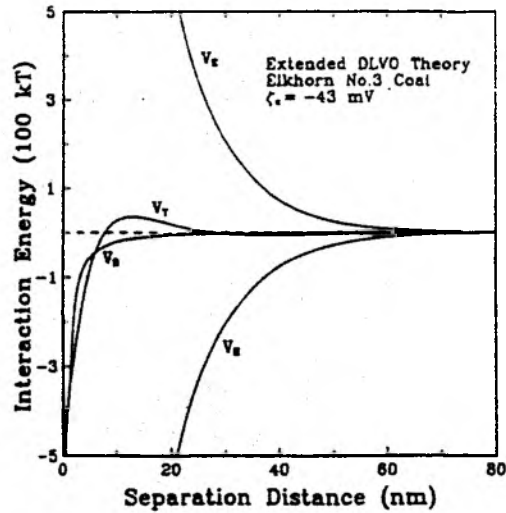


Fig. 3. Interaction energy profile as a function of separation distance for Eikhorn No.3 coal under the following conditions: 10^{-3} M KCl, $\Psi_d = -43$ mV, $A_{131} = 8.686 \times 10^{-21}$ J, $a = 2.5 \mu\text{m}$, and $W_a^{nd} = 33.68$ ergs/cm².

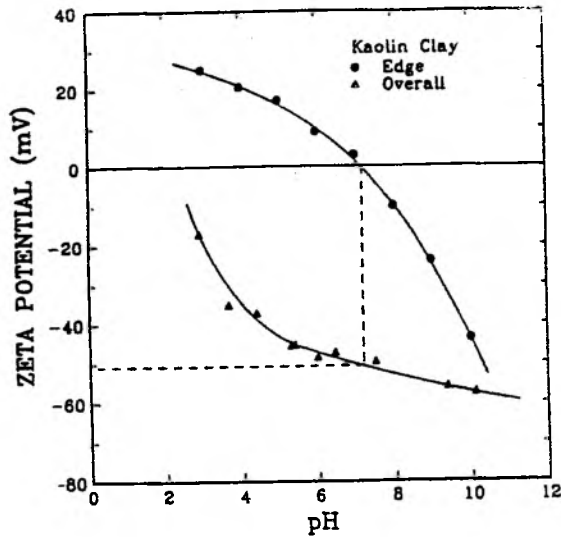


Fig. 4. Zeta-potentials of the kaolinite (▲) and the calculated zeta-potentials of the edge surface (●). The dotted lines show the method of locating the zeta-potential of the face; 10^{-3} M KCl.

dispersion component of the surface free energy ($\gamma_s^d = 50.05 \text{ ergs/cm}^2$). By assuming that $D_o = 10.3 \text{ nm}$, one can determine V_H , which can then be substituted to Eq. (4) to obtain an extended DLVO plot (Figure 3). As shown, $V_{T, \max}$ is approximately 30 kT, which is comparable to the kinetic energies of the particles involved. Figure 3 also shows that V_H and V_E play the dominant role in determining the stability of the Elkhorn No. 3 seam coal.

While it is necessary to use the extended DLVO theory for calculating the potential energies between coal particles, the classical DLVO theory may still be useful for interactions involving mineral matter. Therefore, a series of DLVO calculations was made using Eqs. (1)-(3) for interactions involving pure silica, kaolin clay and coal. For homocoagulation of mineral matter, Eq.(2) was used for calculating V_E , while the constant surface potential model of Hogg, et al. [6] was used for heterocoagulation. For the coagulation involving clay, V_E was calculated by considering three different cases, i.e., face-to-face, edge-edge and face-to-edge interactions, using the constant surface charge [10], constant potential [6] and mixed [11] models, respectively.

In calculating V_E , Ψ_d was substituted by ζ -potentials as an approximation. Figure 4 shows the variation of the ζ -potentials at the edge surface of clay (kaolinite) with pH [12]. On the other hand, the ζ -potential at the face (basal) surface of kaolinite was assumed to be constant throughout pH range studied. The ζ -potential of the kaolinite at the iso-electric point (i.e.p.) of the edge surface (-51 mV) was taken as that at the face surface.

In the DLVO calculations involving silica and kaolinite, V_D was calculated using appropriate values of Hamaker constants from literature [7, 13]. The calculations were carried out over the pH range of 3 to 11. Figure 5 shows the $V_{T, \max}$ values for silica in the pH range studied. They provide an excellent correlation with the results of the coagulation efficiency measurements conducted on the silica sample; the coagulation efficiency was virtually zero above pH 4, where $V_{T, \max}$ reaches 1,700 kT.

The $V_{T, \max}$ values obtained for clay are shown in Figure 6. For the case of edge-to-edge interaction, it reaches a minimum at the i.e.p. (pH 7.2) of the edge surface. For the case of face-to-edge interaction, on the other hand, $V_{T, \max}$ is zero below pH 7.2 and increases sharply above this pH. The energy barrier for the face-to-face interaction is not given in Figure 6 as its value (16,000 kT) is too large to be of any significance in coagulation. The $V_{T, \max}$ values obtained from the DLVO calculations correlate well with the coagulation efficiency measurements conducted with the kaolin sample. The efficiency is shown to decrease

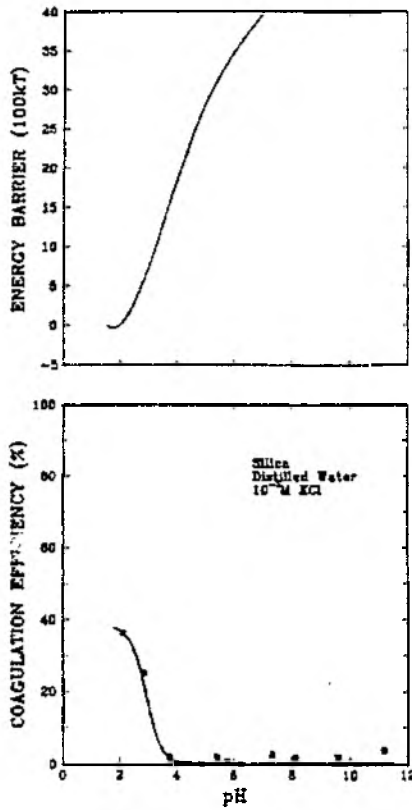


Fig. 5. Calculated $V_{T, \max}$ values and coagulation efficiency measurements as a function of pH for silica conducted under the following conditions: 10^{-3} M KCl, $A_{131} = 2.812 \times 10^{-20}$ J, and $a = 2.5 \mu\text{m}$. ζ -potential versus pH values were: 0, 1.8; -30, 3; -38.4, 4; -48, 5; -51, 6; -55, 7; -58, 8; -62, 9; and -64, 10.

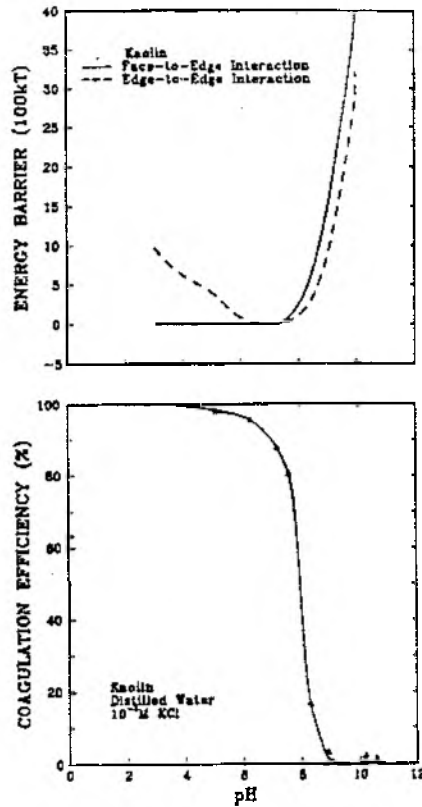


Fig. 6. Calculated $V_{T, \max}$ values and coagulation efficiency measurements as a function of pH for kaolin conducted under the following conditions: 10^{-3} M KCl. $A_{131} = 2.01 \times 10^{-20}$ and $a = 2.5 \mu\text{m}$.

sharply above pH 7.2, where the energy barrier increases sharply.

Figure 7 compares the results of the SHC tests obtained with the Elkhorn No. 3 seam coal with the $V_{T, \max}$ values calculated using the

classical and extended DLVO theories. The energy barriers were calculated for all possible combinations of homo- and heterocoagulations. Note that the decrease in combustible recovery at pH 9.5 corresponds closely to the pH where $V_{T, \max}$ begins to increase significantly; obviously, the decrease in recovery is due to dispersion. Note also that the product ash content begins to increase sharply as the pH decreases below approximately 8.5, which corresponds to the pH where $V_{T, \max}$ decreases significantly, to below approximately 60 kT for the cases involving the edge surfaces of clay. Therefore, the increase in product ash content can be attributed to the coagulation of clay along with that of coal. Thus, the window of selectivity lies between pH 8.5 and 9.5, with the upper limit dictated by the dispersion of coal and the lower limit determined by the coagulation of clay.

Apparently, the coagulation involving the edge surfaces of clay is most important in determining the selectivity of the process. Apparently, the coagulation involving silica and face surfaces of clay are not as important, because the energy barriers are too large to warrant significant coagulation. Therefore, one can control the selectivity of the SHC process by controlling the surface chemistry of the edge surfaces. Recall that the window of selectivity was considerably broader when tap water was used as compared to the case of using distilled water (Figures 1 and 2). It is possible that some of the hydrolyzable cations present in tap water specifically adsorb on the edge surfaces of the clay and shift the point of zero charge (p.z.c.) to a lower pH, which in turn shifts the $V_{T, \max}$ versus pH curve to a lower pH.

The hydrophobic coagulation phenomenon has an important implication to flotation kinetics as well. In general, the flotation rate decreases with decreasing particle size (14). This problem can be alleviated if the particle size is enlarged by hydrophobic coagulation. Experiments conducted with micronized coals showed that the d_{50} size can be increased from approximately 5 to 50 μm due to hydrophobic coagulation.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. Experimental studies carried out in the present work showed that Elkhorn No.3 coal can be coagulated at ζ -potentials as high as -43 mV due to the presence of an attractive hydrophobic interaction energy. This phenomenon has been explained using the extended DLVO theory incorporating the hydrophobic interaction energy.
2. The additional attractive interaction energy associated with hydrophobic particles can be exploited for separating them from

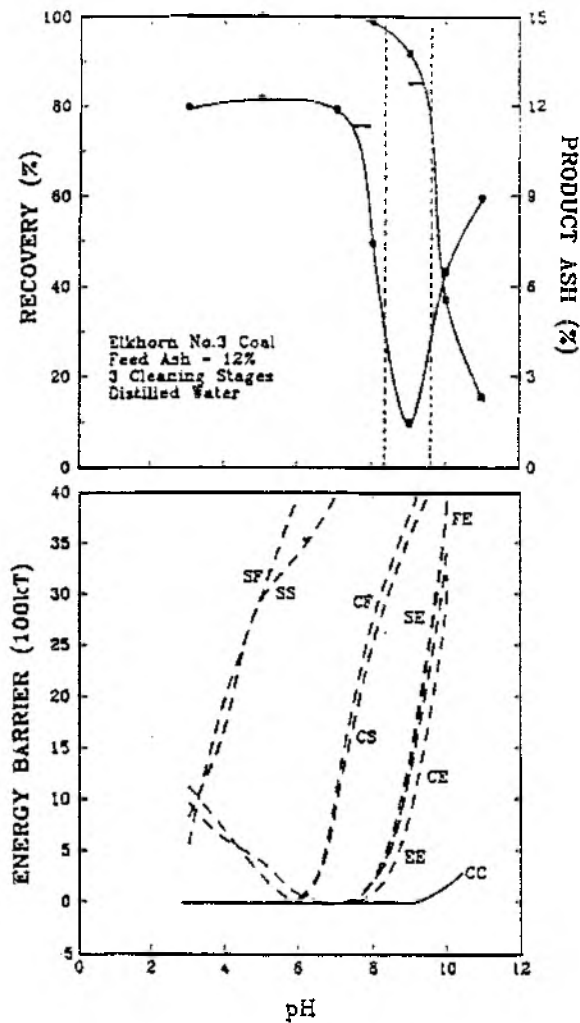


Fig. 7.

Recovery, product ash content, and calculated energy barrier values for the various interactions in the SHC process: Coal-Coal (CC), Coal-Silica (CS), Coal-Clay Edge (CE), Coal-Clay Face (CF), Clay Edge-Clay Edge (EE), Clay Face-Clay Edge (FE), Silica-Silica (SS), Silica-Clay Face (SF), and Silica-Clay Edge (SE).

hydrophilic particles by selective hydrophobic coagulation. The coagula can be separated from the dispersed hydrophilic particles by simple screening or sedimentation techniques.

3. The selective hydrophobic coagulation process has been tested for upgrading coal and graphite. The maximum selectivity of the process can be achieved at a pH between 8 and 9. The upper limit is dictated by the dispersion of coal while the lower limit is determined by the coagulation of clay involving its edge surfaces.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the financial support of the U.S. Department of Energy (Contract No. DE-AC22-90PC90174) and discussions with Dr. Z. Xu.

REFERENCES

1. Derjaguin, B.V., and Landau, L., *Acta Physicochim. USSR*14, 833 (1941).
2. Verwey, E.J.W., and Overbeek, J.Th., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam (1948).
3. Fowkes, F.M., *Ind. Eng. Chem.* 56, 40 (1964).
4. Bargeman, D., and Vader, F. Van Voorst. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 37, 45 (1972).
5. Derjaguin, B.V., *Kolloid Z.* 69, 155 (1934).
6. Hogg, R., Healy, T.W., and Fuerstenau, D.W., *Trans. Faraday Soc.* 52, 1638 (1956).
7. Xu, Z., and Yoon, R.H., *J. Colloid Interface Sci.* 132, 532 (1989).
8. Xu, Z., and Yoon, R.H., *J. Colloid Interface Sci.* 134, 427 (1990).
9. Xu, Z., "A Study of Hydrophobic Interactions in Fine Particle Coagulation". Ph.D.thesis, Department of Mining and Minerals Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1990.
10. Wiese, G.R., and Healy, T.W., *Trans. Faraday Soc.* 66, 490 (1970).
11. Kar, G., Chander, S., and Mika, T.S., *J. Colloid Interface Sci.* 44, 347 (1973).
12. Williams, D.J.A., and Williams, K.P., *J. Colloid Interface Sci.* 65, 79 (1978).
13. van Olphan, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry." John Wiley & Sons, New York (1977).
14. Ahmed, N., and Jameson, G.J., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 5, 77 (1989).

Streszczenie

Yoon R.H., Honaker R., Luttrell G.H., 1991, Zastosowanie procesu selektywnej hydrofobowej koagulacji do wzbogacania substancji węglowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24; 33-45 (tekst angielski)

Wykazano, że naturalnie hydrofobowe substancje jak węgiel i grafit mogą być selektywnie koagulowane i oddzielane od hydrofilnych zanieczyszczeń bez dodatku olejów, flokulantów, czy też elektrolitów. W pracy obliczono barierę energetyczną koagulacji hydrofobowego węgla wykorzystując rozszerzoną teorię DLVO, która uwzględnia obok energii oddziaływań dyspersyjnych i elektrycznych także energię oddziaływań hydrofobowych. Obliczone własności dobrze korelują z wynikami selektywnej hydrofobowej koagulacji dla węgla i grafitu.

Kazimierz SZTABA*

Alicja NOWAK*

Bohdan MAKARY*

BADANIA NAD WPŁYWEM ODMULANIA NADAWY NA WYNIKI WZBOGACANIA MIAŁU WĘGLOWEGO W OSADZARCE

W referacie przedstawiono wyniki badań nad wzbogacaniem odmulonych i nieodmulonych miałów węgla energetycznych z kopalń "Jaworzno" i "Janina". Miały te różnić się przede wszystkim charakterem skały płonnej, a ich wspólną cechą jest podwyższona zawartość siarki, zwłaszcza pirytowej. Proces wzbogacania prowadzony był w cieżkach ciężkich, w laboratoryjnej osadzarce pierścieniowej oraz w osadzarce membranowej o ruchu pociągłym (rozdziiał dwu i trójproduktowy). W efekcie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono konieczność odmulania miałów przed wzbogacaniem i uzyskano uogólnienia, które powinny być wykorzystane w pracach projektowych dotyczących wzbogacania miałów węglowych.

Wprowadzenie

W praktyce przemysłowej krajów rozwiniętych, pewne kanony technologii wzbogacania miałów węgla energetycznych zostały już ustalone. Wykazano m.in. wpływ wielkości ziarn wzbogacanego materiału na dokładność rozdziálu. Stwierdzono, że dokładność ta na ogół maleje wraz ze wzrostem udziału ziarn drobnych w nadawie.

Zwiększanie się ilości ziarn mułu węglowego podczas procesu technologicznego (tzw. ścieru) powoduje, w przypadku procesu wzbogacania miałów energetycznych, obniżenie wskaźników jakościowych otrzymywanych produktów.

Wraz z pilną koniecznością konsekwentnego wprowadzania wzbogacania miałów wymuszoną przez względy ekonomiczne i ekologiczne, problem jednoznacznego stwierdzenia potrzeby odmulania ich przed wzbogacaniem grawitacyjnym nabiera znaczenia podstawowego. Dotychczasowe wyniki badań, oraz znane z literatury rozwiązania nie dały takich jednoznacznych wskazówek dotyczących jednej z podstawowych zasad projektowania układów technologicznych wzbogacania miałów w osadzarkach.

*Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30.

Potrzeba weryfikacji tendencji światowych w zakresie technologii wzbogacania drobnego węgla do polskich miałów energetycznych, charakteryzujących się własną specyfiką wzbogalności, skłoniła autorów do podjęcia badań, których głównym celem było sprecyzowanie poglądu o zasadności odmulania nadawy przed wzbogacaniem grawitacyjnym w osadzarkach.

Z uwagi na znaczenie omawianego problemu dla opracowywania nowych układów wzbogacania miałów, autorzy opracowania przedstawili w referacie m.in. szczegółowe warunki prowadzenia doświadczeń.

1. Wzbogacanie miałów węglowych

Podstawowe badania technologiczne wykonano z użyciem miałów węgla energetycznych z kopalń "Jaworzno" i "Janina". Miały te różnią się przede wszystkim pod względem charakteru skały płonnej, a ich wspólną cechą jest podwyższona zawartość siarki, zwłaszcza pirytovej. Tę ostatnią właściwość obu miałów uwzględniono świadomie, traktując cel wzbogacania równorzędnie ze względu na obniżenie zawartości popiołu i siarki w koncentracie handlowym, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska.

Badanie podstawowych właściwości miałów surowych obejmowało: ich skład ziarnowy, gęstościowy, zawartości popiołu i siarki w poszczególnych klasach ziarnowych i frakcjach gęstościowych. Wszystkie dalej przytoczone zawartości popiołu i siarki dotyczą węgla w stanie analitycznym.

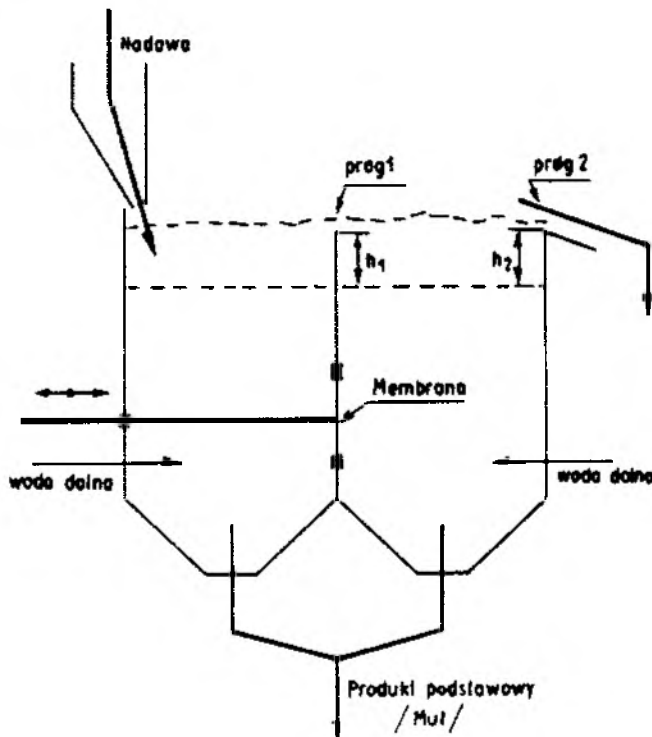
Odmulanie dużych próbek miałów węglowych prowadzone było na drodze hydrodynamicznej przy użyciu płaskich, pochylonych zbiorników z przelewem. Odpowiednio dobrana prędkość przepływającego przez warstwę węgla strumienia wody zapewniała otrzymanie żadanego (ok. 0.5 mm) ziarna podziałowego. Do odmulania próbki miału z kopalni "Jaworzno" zastosowano dodatkowo laboratoryjne sito łukowe.

Wzbogacanie grawitacyjne odmulonych i nieodmulonych miałów węglowych przeprowadzono w cieczach ciężkich, w laboratoryjnej osadzarce pierścieniowej oraz w osadzarce membranowej o ruchu póciągiym.

Jako ciecze ciężkie zastosowano wodne roztwory $ZnCl_2$ o gęstościach 1400 i 2000 kg/m^3 . Elementem roboczym laboratoryjnej osadzarki pierścieniowej była kolumna złożona z osiowo połączonych pierścieni o średnicach wewnętrznych 150 mm i wysokości 20 mm. Kolumna wykonywała pionowe ruchy posuwisto-zwrotne w cylindrze napełnionym wodą. Częstotliwość drgań wynosiła 120 na minutę, a długość skoku 85 mm. Odbiór poszczególnych frakcji następował po zdjęciu odpowiedniej liczby pierścieni. Wzbogacaniu poddawano około sześciokilogramowe próbki materiału. Czas wzbogacania wynosił w każdym przypadku 20 min. Rezultaty

badan prowadzonych przy użyciu laboratoryjnej osadzarki pierścieniowej; posłużyły przede wszystkim do określenia kształtowania się w wyniku wzbogacania, właściwości materiału na różnych poziomach jego warstwy (grubość tej warstwy ustalono na 30 cm) i nie były podstawą do dalszych uogólnień.

Zasadnicze doświadczenia technologiczne wykonywano w osadzarce membranowej. Schemat osadzarki przedstawiono na rys.1. Składa się ona z dwóch szeregowo połączonych komór oddzielonych sitami od przedziałów podstawowych. Długość każdej komory wynosi 348 mm, a szerokość 338 mm. Wysokość przedziałów roboczych jest równa 180 mm dla pierwszej i 200 mm dla drugiej komory. Nadawa podawana jest do pierwszej komory ze zbiornika zasilanego wodą. Do każdej komory doprowadzona jest tzw. woda dolna. Pomiędzy komorą pierwszą i drugą oraz za komorą drugą znajdują się progi, których wysokość można regulować. Pulsację wody uzyskuje się poprzez drgania membrany znajdującej się w przegrodzie pomiędzy obiema komorami.



Rys.1. Schemat osadzarki

Badania nad rozdzieleniem miazg prowadzono przy częstotliwości pulsacji 250/min. oraz amplitudzie 15 mm. Przy wzbogacaniu

dwuproduktowym i założonej gęstości rozdziału $\rho_{50} = 1400 \text{ kg/m}^3$, ustalono wysokość progu I (między pierwszą i drugą komorą) na 24 mm, a wysokość progu II (za drugą komorą) na 42 mm. W związku z małą zawartością w badanych miazach frakcji o gęstości $1400\text{--}2000 \text{ kg/m}^3$, wzbogacanie trójproduktowe wykonywano w dwu etapach. Etap I to wzbogacanie przy założonej gęstości 1400 kg/m^3 - jak opisano wyżej. Etap II obejmował rozdział materiału zebranego z sit obu komór osadzarki przy założonym $\rho_{50} = 2000 \text{ kg/m}^3$ i wysokości progu II równej 30 mm.

Do wzbogacania w osadzarce membranowej kierowano jednorazowo czterdziestokilogramowe porcje miazu.

Rozdział trójproduktowy prowadzony był jako pierwszy stopień w przypadku wzbogacania dwustopniowego. Produkt pośredni ($2000 > P > 1400$) był w takim przypadku dokruszany do uziarnienia poniżej 5 mm i po połączeniu z pozostałymi produktami pierwszego stopnia wzbogacania, kierowany do wzbogacania stopnia drugiego, tym razem dwuproduktowego.

Badania nad wzbogacaniem grawitacyjnym odmulonych i nieodmulonych miazów węglowych prowadzone były w znacznie szerszym zakresie dla miazu z kopalni "Jaworzno", który potraktowano jako materiał główny. Uzyskano w ten sposób możliwość powtórzenia niektórych doświadczeń w celu wzmocnienia wiarygodności późniejszych wniosków. Badania nad wzbogacaniem miazu z KWK "Janina" prowadzono według skróconego planu, ze zmniejszeniem liczby doświadczeń równoległych.

2. Wyniki doświadczeń

W tabelach 1.1.-1.3. podano zestawienie otrzymanych rezultatów wzbogacania miazów w osadzarce membranowej. Proces wzbogacania w tym urządzeniu wybrano - jak już wspomniano - jako główny proces wzbogacania. Wynikało to zarówno z względnej dostępności takich urządzeń jak też prostoty i niezawodności ich działania, a także ze stosunkowo niskich kosztów eksploatacyjnych.

Powołane tabele obejmują wyniki obliczeń charakterystyk produktów końcowych tzn. koncentratu - tab. 1.1, i odpadów - tab. 1.2 (w przypadku wzbogacania dwustopniowego są to koncentrat i odpady drugiego stopnia) oraz całości mułów otrzymanych od początku przerabiania materiału surowego - tab. 1.3. Na muły te składają się: materiał drobny otrzymany przy odmulaniu miazu surowego i produkty podsitowe (jeden lub dwa) otrzymywane w osadzarce.

Niezbędne wyjaśnienia szczegółowe znajdują się w przypisach do tabeli 1.1. Nie uwzględnione tam oznaczenia symbolizują:

$\gamma_k, \gamma_o, \gamma_m$ (%) - wychód - odpowiednio: koncentratu, odpadów, mułu
 p (%) - zawartość popiołu, ($\cong A^B$),

Tabela 1.1

Rozdział składników pomiędzy produkty końcowe wzbogacania miazdów w osadzarce membranowej

KONCENTRAT

Lp.	Stopni wzbogacania	Kopalnia	Odmulanie nadawy	η_k %	p %	E_p %	w %	E_w %	s %	E_g %
1	1	Jaworzno	Nie	59,79	15,95	34,08	84,05	69,78	1,17	22,48
2	1	Janina	Nie	73,58	13,16	43,32	86,84	82,29	1,13	41,47
3	1	Jaworzno	Tak	61,75	6,84	19,34	93,16	74,19	1,12	25,57
4	1	Jaworzno	Tak	50,63	8,44	17,33	91,56	61,68	1,46	23,85
5	1	Jaworzno	Tak	52,40	7,52	16,53	92,48	63,90	1,13	19,76
6	1	Janina	Tak	56,31	6,32	20,14	93,68	65,92	1,04	24,74
7	2 ^{cc}	Jaworzno	Tak	58,22	7,12	20,45	92,88	68,60	0,93	19,85
8	2 ^{cc}	Jaworzno	Tak	51,65	7,55	16,32	92,45	63,01	1,35	22,59
9	2 ^o	Jaworzno	Tak	55,67	6,32	18,34	93,68	56,91	1,10	27,73
10	2 ^o	Janina	Tak	60,42	6,50	26,76	93,50	58,75	1,10	41,31

Wychody η_k / i uzyski /E/ obliczone w stosunku do miazłu surowego

* w przypadku nadawy nie odmulonej wstępnie podano charakterystykę produktu /produktów/ podsitowego, w przypadku nadawy odmulanej, charakterystykę połączonego produktu: podsitowego /podsitowych/ i miazdów.

cc/ - I stopień wzbogacania w cieczach ciężkich - 1 produkt podsitowy /z II stopnia/

o/ - I stopień wzbogacania w osadzarce - 2 produkty podsitowe /w obu stopni/.

Tabela 1.2

Rozdział składników pomiędzy produkty końcowe wzbogacania miazów w osadzance membranowej

DOPADY

Lp.	Stopni wzboga- cenia	Kopalnia	Odmulanie nadawy	f_0 %	p %	E_p %	w %	E_w %	s %	E_s %
1	1	Jaworzno	Nie	21,12	54,48	41,11	45,52	13,35	7,60	51,57
2	1	Janina	Nie	13,92	52,16	32,48	47,84	8,58	4,73	32,84
3	1	Jaworzno	Tak	16,59	55,18	41,91	44,82	9,59	6,79	45,36
4	1	Jaworzno	Tak	21,63	45,10	39,56	54,90	15,80	6,85	47,88
5	1	Jaworzno	Tak	21,54	46,92	42,39	53,08	15,08	7,65	55,01
6	1	Janina	Tak	15,61	34,10	30,12	65,90	12,86	6,61	43,59
7	2 ^{CC}	Jaworzno	Tak	11,45	54,45	30,75	45,55	6,62	9,50	39,78
8	2 ^{CC}	Jaworzno	Tak	17,54	50,64	37,20	49,36	11,42	7,85	44,61
9	2 ^O	Jaworzno	Tak	14,34	47,03	35,18	52,97	8,28	7,68	49,87
10	2 ^O	Janina	Tak	6,83	35,84	16,62	64,16	4,55	7,34	31,13

Oznaczenia i uwagi dodatkowe jak w tabeli 1.1.

Tabela 1.3

Rozdział składników pomiędzy produkty końcowe wzbogacania miazg w osadzarce membranowej
MUL + produkty podsitowe*

Lp.	Stopni wzboga- cania	Kopalnia	Odmulanie nadawy	σ_m %	p %	E_p %	w %	E_w %	s %	E_s %
1	1	Jaworzno	Nie	19,09	36,37	24,81	63,63	16,87	4,23	25,95
2	1	Janina	Nie	12,50	43,30	24,21	56,70	9,13	4,12	25,69
3	1	Jaworzno	Tak	21,66	43,51	38,75	56,49	16,22	3,01	26,78
4	1	Jaworzno	Tak	27,74	39,40	43,11	60,60	22,52	2,98	28,27
5	1	Jaworzno	Tak	26,06	39,49	41,08	60,51	21,02	2,74	25,23
6	1	Janina	Tak	28,08	42,80	49,74	57,20	21,22	2,63	31,67
7	2 ^{CC}	Jaworzno	Tak	30,33	37,14	48,80	62,86	24,78	3,54	40,37
8	2 ^{CC}	Jaworzno	Tak	30,81	37,69	46,48	62,31	25,57	3,12	32,80
9	2 ^O	Jaworzno	Tak	29,99	40,25	46,48	59,75	34,81	3,31	22,40
10	2 ^O	Janina	Tak	32,75	42,03	56,57	57,97	36,70	2,77	27,56

Oznaczenia i uwagi dodatkowe jak w tabeli 1.1.

w (%) - zawartość części palnych, ($\cong 100 - A^a$),

s (%) - zawartość siarki, ($\cong S_c^a$),

E_p, E_w, E_s - uzysk - odpowiednio: popiołu, węgla, siarki.

Jak widać z przedstawionych tabel, wyniki wzbogacania analizowano w odniesieniu do tradycyjnie przyjmowanych zawartości popiołu oraz siarki. Uwzględniając jednak priorytetową wagę racjonalnej gospodarki paliwami - w tym przypadku węglem - wprowadzono jeszcze konsekwentnie analizowanie zawartości i uzysków części palnych w koncentracjach odpadów oraz mułach, traktowanych jako wartościowy materiał do dalszego wykorzystania, mimo iż zakres tematu nie obejmował dalszego wzbogacania tego produktu. Zawartość części palnych wyliczana jest jako formalne dopełnienie do 100 % zawartości popiołu.

3. Wnioski

Wyniki wykonanych badań potwierdzają także dla omawianych węgla aktualność najbardziej powszechnie występujących tendencji i praktyk przemysłowych w zakresie wzbogacania miazów węgla energetycznych.

W szczególności:

a) najbardziej technologicznie uzasadnione jest wzbogacanie odmulonych miazów w osadzarkach szybkoobrotowych np. membranowych; uzyskuje się wówczas koncentraty o zawartości popiołu około 6 do 8,5% i uzysku części palnych 62 do 74 %, przy wychodzie 50 do 62 %, zawartość siarki w koncentracjach nieznacznie przekracza 1 %, a jej uzysk wynosi ok. 25 %; z miazu niewzbogaconego uzyskuje się koncentraty o zawartości 13 do 16 % popiołu przy uzysku części palnych 70 - 82 % i zawartości siarki porównywalnej z wynikami wzbogacania poprzedzonego odmulaniem.

b) odmulanie nadawy powinno być obligatoryjne w przypadku dalszego, nawet częściowego użytkowania mułów. W przypadku traktowania mułów w całości jako odpadów (kierowania na składowiska) decyzja o wprowadzeniu odmulania nadawy musi uwzględniać:

- możliwość uzyskania żądanej (opłaczalnej) jakości koncentratu,
- możliwość i dopuszczalność składowania mułów i ich wpływ na środowisko,
- zachowanie się siarki w procesach wzbogacania i jej wpływ na środowisko,
- całkowity koszt operacji technologicznych, transportowych i innych, związanych z przeróbką miazów.

Stwierdzono ponadto brak wystarczającego uzasadnienia dla wzbogacania dwustopniowego, z dodatkowym rozdrabnianiem produktu pośredniego otrzymywanego w pierwszym - trójproduktowym - stopniu wzbogacania, w przypadku węgla o właściwościach zbliżonych z

charakterystyką węgla poddawanych badaniom; potrzeba taka może wynikać przy kompleksowym wykorzystywaniu takich węgla, a w szczególności np. przy wydzielaniu z nich koncentratu pirytowego.

4. Literatura

1. Siekierka St. - Badania nad efektywnością procesu wzbogacania w osadzkach miałowych klas węglowych poniżej 0.5 mm. Praca doktorska. IPIWSM AGH, Kraków 1982 r.
2. Sztaba K. i zespół - Opracowanie technologii odsiarczania mialu z KWK "Janina", Etap II, 1985, Biblioteka IPIWSM AGH w Krakowie.
3. Sztaba K. i zespół - Opracowanie założeń technologicznych wzbogacania mialów z KWK "Jaworzno" ze szczególnym uwzględnieniem wydzielania produktu pirytowego, 1986. Biblioteka IPIWSM AGH w Krakowie.
4. Sztaba K. i zespół - Określenie najkorzystniejszych warunków technologicznych wzbogacania mialów węgla energetycznych w osadzkach, 1990 r. Biblioteka IPIWSM AGH w Krakowie.

ABSTRACT

Sztaba K., Nowak A., Makary B., 1991, Investigation on the influence of feed desliming on the results of fine coal jiggling. Physicochem. Probl. Miner. Process., 24; 47-55 (polish text)

In the paper the results of washing deslimed and run of mine steam fine coals of Jaworzno and Janina collieries are given. These fine coals differ in respect of gangue minerals properties, their common feature is higher sulfur content especially pyritic sulfur. The washing process was carried out in heavy media, laboratory ring jigg of half-continuous action (two and three products). The experiments prove necessity to deslime fine coal before washing. The suggestions were obtained which can be utilized in designing beneficiation process of fine coals.

СОДЕРЖАНИЕ

Штаба К., Новак А., Махари М., 1991. Изучение влияния обесшламливания исходного материала на результаты обогащения угольной мелочи в отсадочной машине. Физикохимические вопросы обогащения, 24; 47-55.

В статье представлены результаты исследования обогащения обесшламливаемой и необесшламливаемой мелочи энергетических углей из шахт "Явожно" и "Янина". Эта мелочь отличается, прежде всего, по характеру пустой породы, а её общей чертой является повышенное содержание серы, в частности пиритной. Процесс обогащения протекал в тяжёлых суспензиях в лабораторной кольцевой отсадочной машине, а также в диафрагмовой отсадочной машине с циклическим движением (дбуж- и трёхпродуктное обогащение). В результате проведённых опытов констатировалась необходимость обесшламливания мелочи до обогащения, были также получены обобщения, которые должны использоваться в проектных работах по обогащению угольной мелочи.

Romuald BRZEZINA*

Jerzy SABLİK*

ZASTOSOWANIE FLOTACJI KOLUMNOWEJ DO WZBOGACANIA MUŁÓW WĘGLOWYCH

Przedstawiono technologię wzbogacania mułów węglowych przy użyciu flotownika kolumnowego skonstruowanego w Głównym Instytucie Górnictwa. Opisano budowę flotownika i zasadę jego działania. Omówiono wyniki badań wykonane na modelu przemysłowym o wydajności 60 m³/h. Stwierdzono przydatność flotacji kolumnowej do wzbogacania mułów węglowych, szczególnie o obniżonym górnym wymiarze ziarn.

1. Wprowadzenie

Sposobem umożliwiającym poprawę efektywności procesu wzbogacania najdrobniejszych ziarn kopalin użytecznych jest stosowanie flotacji kolumnowej. O intensywności prac prowadzonych na świecie w tym zakresie świadczy fakt udzielenia w ostatnich kilkunastu latach około 80 patentów [Rubinstein et al. 1989]. Należy się spodziewać, że w niedalekiej przyszłości kolumnowe maszyny pneumatyczne zastąpią stosowane obecnie maszyny wirnikowe. Również w Głównym Instytucie Górnictwa na początku lat osiemdziesiątych podjęto prace nad zastosowaniem flotacji kolumnowej do wzbogacania mułów węglowych. Opracowano koncepcję takiej technologii i określono cechy konstrukcyjne flotownika w którym ta technologia mogłaby być realizowana [Brzezina 1982].

2. Technologia wzbogacania mułów węglowych metodą flotacji kolumnowej i cechy konstrukcyjne urządzenia umożliwiającego jej realizację

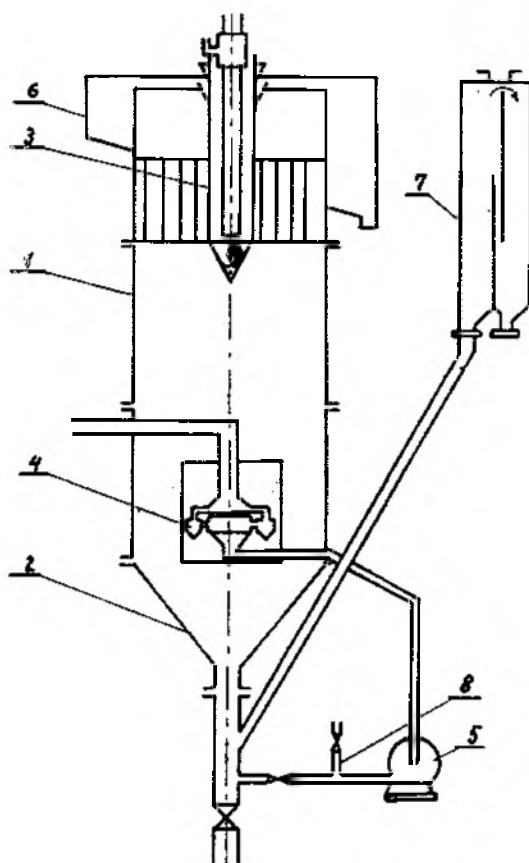
Koncepcja technologii, którą opracowano, zakładała kondycjonowanie nadawy zdyspergowanym powietrzem i odczynnikami flotacyjnymi podczas wprowadzania jej do flotownika, a następnie ponownie już wewnątrz

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

flotownika. Dla zrealizowania wyżej wymienionych założeń należało skonstruować flotownik umożliwiający takie dwustopniowe kondycjonowanie nadawy. Ponadto ze względów ruchowych za celowe uznano zastosowanie we flotowniku takiego sposobu dyspergowania powietrza, aby nie było potrzeby jego czyszczenia jak to jest w znanych obecnie rozwiązaniach [Imhof 1988, Mieszczerałow 1990, Schubert et al. 1988, Rubinstein et al. 1989]. Jednocześnie założono, że zastosowany do dyspersji powietrza aerator powinien mieć prostą budowę i charakteryzować się łatwością wykonania, a jednocześnie skutecznością działania. Analizowano różne rozwiązania konstrukcyjne aeratorów aby ostatecznie zastosować aeratory cyklonowe, które spełniają wyżej wymienione warunki. Na specjalnie zabudowanym stanowisku doświadczalnym określano w środowisku wodnym gabaryty aeratorów cyklonowych oraz parametry ich pracy, takie jak ; ciśnienie powietrza i cieczy. Następnie wykonano model kolumny ze szkła organicznego, który zabudowano na stanowisku badawczym w hali technologicznej GIG i zweryfikowano przyjętą koncepcję technologii oraz rozwiązań konstrukcyjnych urządzenia. Przeprowadzone badania wykazały przydatność opracowanej technologii wzbogacania mętów węglowych przy użyciu flotownika kolumnowego oraz pozwoliły określić podstawowe zasady prowadzenia procesu wzbogacania i parametry pracy flotownika. Na podstawie uzyskanych wyników badań opracowano założenia oraz projekt przemysłowego modelu kolumny flotacyjnej o wydajności około $60 \text{ m}^3/\text{h}$, której nadano symbol FLOKOB-3 [Dokumentacja GIG 1984]. Zasadę działania maszyny oraz wyniki badań w warunkach przemysłowych przedstawiono poniżej.

3. Budowa i działanie modelu przemysłowego flotownika FLOKOB-3

Na rysunku 1 przedstawiono schemat budowy badanego flotownika. Flotownik ma kształt cylindra i ze stożkowym dnem 2. W górnej części kolumny umieszczono urządzenie 3 do wstępnego fizykochemicznego przygotowania nadawy i wprowadzenia jej do flotownika, w dolnej zaś - w strefie odpadów - układ aeratorów cyklonowych 4, służących do właściwego napowietrzenia mętów w flotowniku. Do aeratorów 4 pompą obiegu wewnętrznego 5 poprzez rozdzielacz wprowadzana jest zawiesina odpadów zassanych z króćca wylotowego flotownika, a specjalną rurą poprzez rozdzielacz sprężone powietrze z zewnątrz. Nadawa wstępnie napowietrzona i wymieszana z odczynnikami flotacyjnymi wprowadzana jest do kolumny na wysokości $2/3$ jej wysokości. Koncentrat przelewem spływa do koryt 6 a odpady poprzez skrzynkę 7 zaopatrzoną w zasuwę do regulacji poziomu mętów w flotowniku usuwane są na zewnątrz. Na rurociągu ssącym pompy 5 znajduje się króciec 8 z zaworem, poprzez który można dozować dodatkowo odczynnik, szczególnie pianotwórczy. Istotę tego rozwiązania stanowi



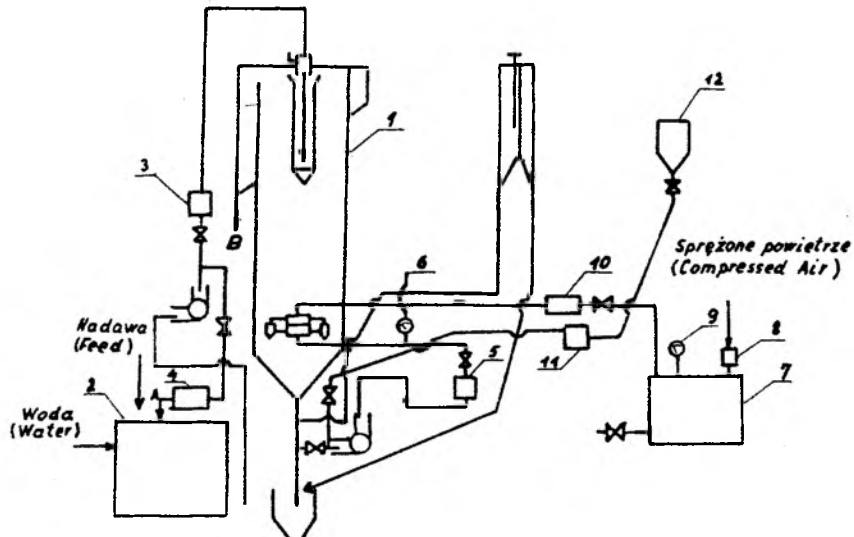
Rys.1. Schemat budowy kolumnowej maszyny pneumatycznej FLOKOB-3 (oznaczenia omówiono w tekście).

Fig.1. Design scheme of the FLOKOB-3 column flotation machine (notations explained in the text).

obieg wewnętrzny złożony z pompy 5 i układu aeratorów cyklonowych 4. Cyrkułująca w obiegu wewnętrznym zawiesina odpadów nie zmienia bilansu objętościowego mętów w flotowniku. Niska koncentracja części stałych w zawieszynie odpadów, będącej nośnikiem zdyspergowanego powietrza i zastosowanie stosunkowo dużych średnic wlotowych i wylotowych aeratorów cyklonowych zapobiega ich zatykaniu się. Ponadto rozwiązanie to umożliwia ponowne wprowadzenie do aeratorów cyklonowych części ziarn kopaliny użytecznej, które razem z odpadami opadły poniżej strefy aeracji, zwiększając prawdopodobieństwo ich wyflotowania. Tak skonstruowaną kolumnę flotownika o pojemności 3 m³ zabudowano na stanowisku doświadczalnym w wytypowanym zakładzie przerobczym dla wykonania badań technologicznych wzbogacalności mułu węglowego.

4. Opis przemysłowego stanowiska doświadczalnego

Na rysunku 2 przedstawiono schemat przemysłowego stanowiska badawczego. Zasadniczym jego elementem jest kolumnowy flotownik pneumatyczny 1, do którego ze zbiornika 2 tłoczona jest nadawa flotacyjna wymieszana już z odczynnikami flotacyjnymi. Ilość nadawy mierzona jest przepływomierzem elektromagnetycznym 3, a koncentracja części stałych miernikiem 4. Ilość zawiesiny odpadów cyrkulujących w obiegu wewnętrznym mierzona jest przepływomierzem elektromagnetycznym 5, a ciśnienie tłoczne w tym obiegu manometrem przeponowym 6. Ilość sprężonego powietrza kierowanego do aeratorów flotownika ze zbiornika wyrównawczego 7 wyposażonego w stabilizator ciśnienia 8 i manometr 9 mierzona jest rotametrem 10. Do dozowania dodatkowej dawki odczynników flotacyjnych - szczególnie pianotwórczych - do króćca umieszczonego na rurociągu ssawnym pompy obiegu wewnętrznego flotownika służy dozownik 11, do którego odczynnik doprowadzony jest ze zbiornika 12. Powstaające w wyniku wzbogacania produkty kierowane są do węzłów odwadniania zakładu przerobczego. Stanowisko badawcze wyposażone jest w punkty pobierania próbek nadawy, koncentratu i odpadów.



Rys 2

Schemat technologiczny przemysłowego stanowiska badawczego kolumnowej maszyny pneumatycznej w zakładzie przerobczym (oznaczenia omówiono w tekście).

Fig 2

Technological layout scheme of a column flotation industrial test stand in a preparation plant (details are explained in the text).

- | | |
|---|--------------------------------|
| A - punkt pobierania próbki nadawy | A - feed sampling point |
| B - punkt pobierania próbki koncentratu | B - concentrate sampling point |
| C - punkt pobierania próbki odpadów | C - waste sampling point |

5. Wyniki badań

Zawiesinę mułów węglowych wzbogacaną w kolumnowej maszynie FLOKOB-3 pobierano z rurociągu nadawy kierowanej do węża flotacji zakładu przerobczego. Charakteryzowała się ona zmiennością zawartości popiołu i koncentracji części stałych. Do pompy tłoczącej tę zawiesinę do zakładu flotacji dozowano odczynnik flotacyjny o składzie 95 % oleju napędowego (ON) i 5 % odczynnika pianotwórczego (wyższe alkohole AC) w ilości około 0.8 kg/Mg. Flotowano muł o uziarnieniu naturalnym - 0.5 mm, a także muł o uziarnieniu - 0.1 mm, który uzyskano na drodze klasyfikacji w hydrocyklonie. Badania przemysłowe tych mułów poprzedzono badaniami laboratoryjnymi w celu określenia możliwych do uzyskania wyników technologicznych.

5.1. Wyniki badań flotowalności mułu o uziarnieniu poniżej 0.5 mm

Charakterystykę granulometryczno-popiołową losowo wybranej próbki mułu podano w tabelicy 1. Podstawowe rozeznanie flotowalności mułu dokonano w maszynie laboratoryjnej o pojemności komory równej 1 dm^3 , stosując koncentrację części stałych w zawieszynie 60 i 100 kg/m^3 zbliżoną do zakresu występującego w warunkach przemysłowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 2. Warunki prowadzenia procesu w maszynie FLOKOB-3 ustalono także w oparciu o wyniki badań takiej maszyny w skali laboratoryjnej. Natężenie dopływu nadawy do maszyny zmieniano od 35 do $60 \text{ m}^3/\text{h}$. Do rurociągu ssącego pompy obiegu wewnętrznego maszyny dozowano dodatkowo odczynnik pianotwórczy w takiej ilości, aby udział tego środka w mieszaninie wynosił 10 %.

Tabela 1

Charakterystyka granulometryczno-popiołowa
mułu o uziarnieniu - 0.5 mm.

Klasa ziarnowa mm	Wychód	Zawartość popiołu A ^a %	Średnia zawartość popiołu A ^a , %
+ 0.5	5.4	2.93	2.93
0.5 - 0.3	8.2	2.87	2.89
0.3 - 0.2	13.5	4.96	3.92
0.2 - 0.1	13.5	6.94	4.92
0.1 - 0.06	10.8	12.19	6.63
- 0.06	48.6	29.85	18.00

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu wzbogacania mułu o uziarnieniu - 0.5 mm. Są to :

- natężenie dopływu nadawy do maszyny $45 \text{ m}^3/\text{h}$
- czas przebywania mętów w maszynie 4 min.
- ilość powietrza doprowadzonego do aeratorów $28 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$
- ciśnienie powietrza doprowadzonego do aeratorów ok. 0.1 MPa

Średnie wyniki technologiczne flotacji uzyskane w tych warunkach były następujące :

koncentrat - zawartość popiołu	5.8 %
- koncentracja części stałych	280 kg/m^3
- wychód	76 %
odpady - zawartość popiołu	61.8 %
- koncentracja części stałych	15 kg/m^3

Koncentracja części stałych w nadawie wahała się od 50 do 95 kg/m^3 .

Nie stwierdzono, aby zmienność koncentracji części stałych w tym zakresie miała istotny wpływ na jakość produktów wzbogacania.

Tablica 2

Wyniki badań laboratoryjnych
mułu o uziarnieniu - 0.5 mm.

Koncentracja części stałych kg/m^3	Odczynnik dawka ; kg/Mg	Czas flotacji s	Zawartość popiołu A^a , %		
			NADAWA	KONCENTRAT	ODPADY
60	ON + 5% AC ; 1.0	175	17.98	5.35	56.90
100	ON + 5% AC ; 1.0	175	16.59	6.33	49.13
60	ON +10% AC ; 1.0	245	18.09	7.10	63.23
100	ON +10% AC ; 1.0	225	18.49	6.93	55.16

Tablica 3

Charakterystyka granulometryczno-popiołowa
mułu o uziarnieniu poniżej 0.1 mm.

Klasa ziarnowa mm	Wychód	Zawartość popiołu A^a %	Średnia zawartość popiołu A^a , %
+ 0.5	1.1	-	-
0.5 - 0.3	1.7	7.16	7.16
0.3 - 0.2	5.6	4.95	5.69
0.2 - 0.1	8.3	4.56	5.13
0.1 - 0.06	11.1	6.75	5.77
- 0.06	72.2	33.52	25.81

5.2. Wyniki badań flotowalności mułu o uziarnieniu poniżej 0.1 mm

Charakterystykę granulometryczno-popiołową losowo wybranej próbki mułu podano w tabelicy 3.

Oceny flotowalności losowo wybranej próbki zawiesiny mułu o naturalnej koncentracji części stałych dokonano w maszynie laboratoryjnej, a uzyskane wyniki podano w tabelicy 4.

Badania flotowalności tego mułu w maszynie FLOKOB-3 prowadzono stosując natężenie dopływu nadawy od 45 do 60 m³/h. Koncentracja części stałych w nadawie wahała się od 25 do 55 kg/m³, a zawartość popiołu od 20 do 27 %. Warunki pracy maszyny były takie same jak podczas badań mułu o uziarnieniu poniżej 0.5 mm. Średnie wyniki technologiczne flotacji przy poszczególnych natężeniach dopływu nadawy do maszyny przedstawiono w tabelicy 5. Jak z powyższego widać, natężenie dopływu nadawy do maszyny w przebadanym zakresie nie miało istotnego wpływu na wyniki flotacji. Istotne znaczenie miała jakość i uziarnienie nadawy.

Tabela 4

Wyniki badań laboratoryjnych
mułu o uziarnieniu poniżej 0.1 mm.

Koncentracja części stałych kg/m ³	Odczynnik dawka ; kg/Mg	Czas flotacji s	Zawartość popiołu A ^a , %		
			NADAWA	KONCENTRAT	ODPADY
43.5	ON +10% AC ; 0.8	315	22.25	7.39	63.94

Tabela 5

Wyniki flotacji mułu o uziarnieniu poniżej 0.1 mm
uzyskane w modelu maszyny FLOKOB-3.

Ilość nadawy, m ³ /h	45	50	55	60
KONCENTRAT				
zawartość popiołu, %	6.5	7.9	6.5	8.9
koncentracja części stałych, kg/m ³	154.5	144.7	166.0	147.6
wychód, %	77.8	72.9	72.1	72.0
ODPADY				
zawartość popiołu, %	69.9	65.9	62.8	66.9
koncentracja części stałych, kg/m ³	10.8	11.1	12.1	8.2

6. Wnioski i uwagi końcowe

Przeprowadzone badania wykazały przydatność kolumnowej maszyny przemysłowej FLOKOB-3 do wzbogacania mułów węglowych. Uzyskane w niej

produkty flotacji są porównywalne z otrzymanymi w maszynie laboratoryjnej i w osmiowirnikowych maszynach pneumomechanicznych IZ-12 zainstalowanych w zakładzie przeróbczym, w którym te badania przeprowadzono. Przy natężeniu dopływu nadawy do maszyn IZ-12 od 500 do 600 m³/h uzyskiwano koncentraty o zawartości popiołu w granicach od 6 do 10 % i odpady o zawartości popiołu od 60 do 70 %. Znaczący to, że czas przebywania mętów w tej maszynie wynosił około 10 minut, natomiast w przypadku maszyny ELOKOB-3 wahał się od 3 do 4 minut.

Sposób dyspersji powietrza zastosowany w maszynie FLOKOB-3 sprawdzili się w warunkach przemysłowych. W trakcie badań nie było przypadku awarii związanej z napowietrzaniem mętów w maszynie. Stwierdzono jednak potrzebę uzupełnienia konstrukcji maszyny w pewne dodatkowe elementy dla usprawnienia jej funkcjonowania. Należy tu wymienić potrzebę zabezpieczenia obiegu wewnętrznego mętów przed zanieczyszczeniami takimi jak: szmaty, papier, a przede wszystkim miazga drzewna. Dla sprawniejszego odbioru flotokonzentratu zwłaszcza w przypadku wzbogacania nadaw o podwyższonej koncentracji części stałych należałoby zbudować zgarniacze piany. W istniejącej wersji maszyny można to uzyskać poprzez zwiększenie ciśnienia lub ilości powietrza doprowadzonego do aeratorów. Powoduje to jednak zbyt szybkie przemieszczanie się strug mętów ku górze i zaburzenia w strefie mineralizacji pęcherzyków powietrza, a w efekcie obniżenie jakości koncentratów i zawartości w nich części stałych. Przy stałej wartości ilości i ciśnienia zawiesziny doprowadzonej do aeratorów cyklonowych może to spowodować także zanik efektu dyspersji powietrza, a w rezultacie pojawienie się dużych baniek powietrza na powierzchni mętów w maszynie. Zainstalowanie zgarniaczy piany może ponadto usprawnić i znacznie przyspieszyć rozruch flotownika. Dla ograniczenia niekorzystnego zjawiska jakim jest występowanie w maszynie pionowych ruchów mętów, przewiduje się zainstalowanie w kolumnie przegród z blach ustawionych prostopadle do przekroju poprzecznego kolumny. Wydajność maszyny FLOKOB-3 nie przekracza 60 m³/h i jest zbyt mała, aby mogła znaleźć zastosowanie w eksploatowanych obecnie w polskim przemyśle węglowym zakładach przeróbczych wzbogacających muły węglowe. Dlatego też mimo ryzyka związanego z powiększeniem skali maszyn kolumnowych przystąpiono do budowy typoszeregu tych flotowników o znaczeniu przemysłowym. Z badań własnych jak i rozeznania literaturowego wynika, że maszyny tego typu mogą być szczególnie przydatne do wzbogacania mułów węglowych o dużej zawartości popiołu i obniżonym górnym wymiarze ziarn.

7. Literatura

- Brzezina R.:1982, O warunkach i możliwościach stosowania maszyn flotacyjnych pneumomechanicznych do wzbogacania muiów węglowych. Zbiór referatów na czwarte naukowo-przemysłowe seminarium pt. "Flotacja węgla", 208-216.
- Imhof R.:1988, Aufbereitungs Technik, 29, nr 8, 451-458.
- Meszczarakow N.F.:1990, Kondicjonirujuszczije i flotacjonnyje aparaty i maszyny, Nedra, Moskwa, 153-190.
- Schubert B.:1988, Aufbereitungs Technik, 29, nr 6, 307-315
- Rubinstein J.B:1989, Piennaja seperacija i kołonnaja flotacija, Nedra, Moskwa, 93-140.
- Dokumentacja GIG 1984.

Abstract

- Brzezina R., Sablik J., 1991, The Use of Column Flotation for Coal Slurry Beneficiation. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 24. 57-65.

A technology of coal beneficiation using column flotation developed at the Central Mining Institute (Katowice Poland) is presented. The construction and operation principles have been described. The results of investigation of an industrial model having a 80 m³ ph capacity are discussed. The suitability of column flotation for coal slurries beneficiation, particularly for suspension of low grains size has been confirmed.

Jerzy SABLIK*

Romuald BRZEZINA*

Krzysztof WIERZCHOWSKI*

WPLYW STOPNIA ZMETAMORFIZOWANIA WĘGLA NA WIELKOŚĆ ZIARN PODLEGAJĄCYCH WYNOSENIEU DO PIANY W PROCESIE FLOTACJI

Przedstawiono wyniki badań wpływu stopnia zmetamorfizowania węgla kamiennego na wielkość ziarn wynoszonych do piany w procesie flotacji. Stwierdzono wpływ stopnia uwęglenia na maksymalne rozmiary ziarn, które mogą w warunkach flotacji utworzyć trwałą zespół ziarno-pęcherzyk powietrza i przechodzić do piany flotacyjnej. Dla węgla o najmniejszym uwęgleniu wielkość tę określono na poziomie około 0,2 mm.

1. Wstęp

Ewolucja myśli technologicznej w zakresie wzbogacania mułów węglowych obejmuje także zagadnienie rozmiarów ziarn, które mogą być flotowane. Pod koniec lat sześćdziesiątych do wzbogacania metodą flotacji kierowano ziarna węglowe o średnicach do 0,75 mm, a nawet 1,0 mm. Okres lat siedemdziesiątych to czas, w którym zakładano, że skutecznie flotować można ziarna węglowe o rozmiarach nie przekraczających 0,5 mm. Obecnie kształtuje się przekonanie, że ze względów techniczno-ekonomicznych procesowi flotacji poddawać się powinno muły węglowe w klasach ziarnowych o rozmiarach poniżej 0,2 mm lub nawet poniżej 0,1 mm uwzględniając również możliwości pośrednie. Analiza schematów technologicznych niektórych nowobudowanych lub modernizowanych zakładów na świecie dostarcza przykładów tego typu rozwiązań [Boyles et al. 1989, Gothen et al. 1982].

Zasadność poddawania procesowi wzbogacania metodą flotacji mułów węglowych o obniżonym w stosunku do obecnie stosowanego górnego wymiaru ziarn wynikać może z przyczyn techniczno - ekonomicznych, technologicznych, a także z uwzględnienia charakterystyki materiału poddawanego procesowi flotacji.

Ze względu na fakt, że wzbogacanie metodą flotacji jest procesem stosunkowo drogim w porównaniu z niektórymi innymi metodami, które można

* Główny Instytut Górnictwa, 40-051 Katowice pl. Gwarków 1

wykorzystał do wzbogacania drobnych węgli, zmniejszenie ilości mułów kierowanych do flotacji przynieść może obniżenie kosztów eksploatacji. Metody, którymi można wzbogacić ziarna dotychczas kierowane do flotacji (np. klasy 0,5*0,2 mm, 0,5*0,15 mm lub 0,5*0,1 mm) to wzbogacanie grawitacyjne w osadzarce (np. w klasie ziarnowej 3,0*0,2 mm), klasyfikacja w hydrocyklonach w różnych zakresach ziarnowych lub w separatorach spiralnych i na stołach koncentracyjnych (w zależności od technologii wzbogacania ziarn grubszych - w różnych klasach ziarnowych). Górny rozmiar ziarn, które mogą być flotowane zależy natomiast od typu maszyny stosowanej w procesie flotacji.

Istotny wpływ na aktywność flotacyjną węgla ma charakterystyka fizyko-chemiczna materiału wzbogacanego, a szczególnie stopień zmetamorfizowania węgla. Siła przyłączenia ziarna do pęcherzyka powietrza zależy od wartości granicznego kąta zwilżania powierzchni węgla. Siła ta w turbulentnych warunkach występujących w maszynach flotacyjnych decyduje o trwałości zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza, a więc istotnie wpływa na prawdopodobieństwo przedostania się ziarna do piany flotacyjnej i do koncentratu.

W dalszej części pracy wykorzystując wyniki badań półtechnicznych przeprowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa dokonano analizy przechodzenia ziarn różnych rozmiarów do koncentratu w zależności od uwęglenia badanych węgli kamiennych.

2. Zagadnienia podstawowe

W procesie flotacji do koncentratu przejść mogą tylko te ziarna, które utworzą z pęcherzykami powietrza odpowiednio trwałe zespoły, zdolne do wypłynięcia na powierzchnię zawiesiny i do stania się elementem piany flotacyjnej. Trwałość zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza analizowana może być [Gaudin 1963, Scheludko et al. 1976, Schulze 1977]:

- w idealnych statycznych warunkach,
- w warunkach dynamicznych w strefie uspokojenia w komorze flotacyjnej,
- w warunkach dynamicznych w strefie turbulencji w komorze flotacyjnej.

W każdej z tych sytuacji na ziarno działają dwie siły wypadkowe: siła przyłączenia (F_p) oraz siła odrywu (F_o), ale wielkości ziaren, które mogłyby być wynoszone do piany są różne. Siły przyłączenia opisać można znanym równaniem [Morris, Matthesius 1988]:

$$F_p = \gamma_{LG} (\sin\theta) \pi D$$

gdzie γ_{LG} - napięcie powierzchniowe na granicy ciecz-gaz.

θ - graniczny kąt zwilżania

D - średnica kontaktu ziarno pęcherzyk-powietrza

Widać, że siła ta jest funkcją nie tylko hydrofobowości powierzchni (θ), ale także napięcia powierzchniowego fazy ciekłej na granicy z powietrzem (γ_{LG}). Wynika z tego, że obecne w zawieszynie organiczne substancje polarne siłę przyczepienia obniżają. Siła odrywu F_o zależy od stanu w jakim zespół ziarno-pęcherzyk powietrza jest analizowany i uwarunkowana jest wieloma czynnikami jak hydrostatyczna siła wyporu, siła grawitacji, opór środowiska, siły ścinające, kształt i wielkość ziarna, stan fizyczny jego powierzchni, wielkość pęcherzyka powietrza itp. [Schulze 1977, Matthesius 1988].

Nie wszystkie te zależności jak np. wpływ na siłę odrywu, kształtu ziarna i stanu fizycznego jego powierzchni opisane zostały ilościowo. W zawieszynie wodnej w warunkach małej turbulencji (w strefie uspokojenia) dla ziarn kulistych i o gładkich powierzchniach wartość siły odrywu zapisać można uproszczonym równaniem [Morris, Matthesius 1988]:

$$F_o = \frac{\pi d_p^3 \rho_p g}{6}$$

gdzie: d_p - średnica ziarna

ρ_p - gęstość ziarna

g - przyspieszenie ziemskie

Trwałość zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza można scharakteryzować współczynnikiem β :

$$\beta = \frac{F_o}{F_p}$$

Zespół ziarno-pęcherzyk powietrza jest trwały kiedy $\beta < 1$, a trwałość zespołu rośnie kiedy β maleje. Dla warunków, które założono wyrowadzając podane wyżej równanie na F_o i F_p oraz zakładając, że węgiel będzie wykazywał średni stopień zmetamorfizowania wyznaczona została doświadczalnie zależność $\beta = f(d_p)$. Analiza tej zależności dowodzi, że w założonych warunkach w strefie uspokojenia wartości $\beta = 1$ odpowiada ziarno o średnicy 3.15 mm (3150 μm) [Morris, Matthesius 1988]. Wszystkie ziarna o średnicy mniejszej powinny mieć siłę przyczepienia większą od siły odrywu.

3. Część doświadczalna

Badania prowadzono w sześciokomorowej maszynie flotacyjnej typu mechanicznego o pojemności komory 8 dm³. Czas flotacji wynosił 300 s dla

Tablica 1

Charakterystyka badanych węgla.

Kopalnia	Typ wg. klasyfikacji polskiej	C _{daf} %	(O+N) _{daf} %	V _{daf} %
Siersza	31.1	78.32	14.91	36.28
Czczot	31.2/32.1	80.06	12.85	36.05
Julian	31.2	80.93	13.05	36.07
Rydułtowy	33/34	83.29	10.08	38.21
Pniówek	34/35.1	86.35	8.34	30.63
Morcinek	35.1	87.42	7.19	29.52

Tablica 2

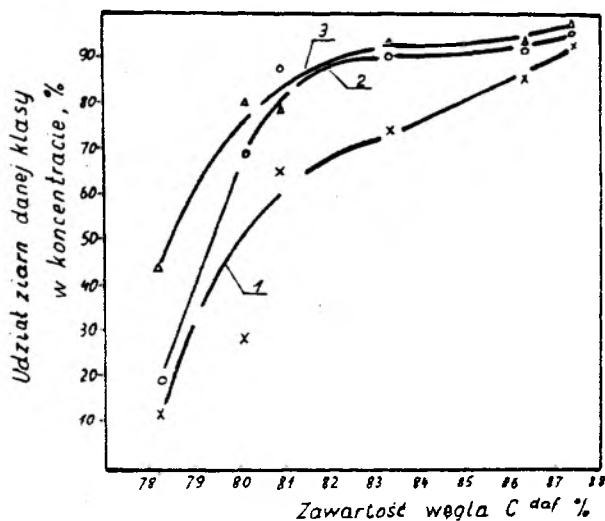
Wyniki flotacji w skali półtechnicznej węgla różnych typów w aspekcie wynoszenia ziarn grubszych do koncentratu.

Kopalnia klasa ziarna mm	Pród u kt	Wychód %	Zawar- tość popio- łu %	Wychód klasy ziar- nowej .5-0.3 mm %	Zawar- tość popio- łu w klasie .5-0.3 mm %	Udział ziarn .5-0.3 mm w N,K,O %	Wychód klasy .5-0.1 mm %	Zawar- tość popio- łu w klasie .5-0.3 mm, %	Udział ziarn .5-0.1 mm w N,K,O %
SIER- SZA -0.5	N	100	45.42	2.8	10.16	100	21.5	9.93	100
	K	34.6	23.86	0.9	6.59	11	11.6	8.16	19
	O	65.3	56.85	3.8	10.99	89	26.7	16.20	82
SIER- SZA -0.2	N	100	48.38	-	-	-	5.5	8.33	100
	K	49.3	26.12	-	-	-	8.6	7.42	77
	O	50.7	71.00	-	-	-	2.5	13.56	23
CZE- CZOT -0.5	N	100	39.85	5.6	6.32	100	29.0	11.91	100
	K	65.2	14.17	2.4	4.45	28	30.9	4.74	69
	O	34.8	78.02	11.6	7.18	72	25.3	24.86	31
JUL- IAN -0.5	N	100	39.85	6.3	6.91	100	28.1	10.18	100
	K	59.8	14.17	6.9	6.77	65	41.3	6.27	88
	O	40.2	78.02	5.5	6.91	35	8.4	38.85	12
RYDUL- TOWY -0.5	N	100	24.61	6.2	7.45	100	36.5	12.52	100
	K	79.5	10.93	6.4	3.51	74	41.7	7.25	90
	O	20.5	74.90	9.0	19.36	26	16.3	45.59	10
RYDUL- TOWY -0.3	N	100	25.77	-	-	-	37.6	13.52	100
	K	77.6	13.50	-	-	-	43.7	11.88	90
	O	22.4	75.85	-	-	-	16.5	56.93	10
PNIÓ- WEK -0.5	N	100	15.27	8.7	5.10	100	49.6	7.30	100
	K	78.2	5.20	9.5	2.16	85	58.3	2.76	92
	O	20.8	51.33	6.0	7.65	15	19.5	21.36	8
MOR- CINEK -0.5	N	100	20.13	11.6	4.65	100	49.2	5.92	100
	K	84.3	11.00	12.9	4.09	94	56.1	5.19	96
	O	15.7	69.24	4.6	14.97	6	12.2	36.04	4

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

węgla typu 31-32 oraz 210 s dla węgla typu 34-35. Wzbogacaniu flotacyjnemu poddano muł o uziarnieniu mniejszym od 0,5 mm, w jednym przypadku o uziarnieniu mniejszym od 0,3 mm oraz w jednym o uziarnieniu mniejszym od 0,2 mm. Koncentracja części stałych w nadawie wynosiła w każdym przypadku 100 kg/m³. Zawiesinę flotacyjną kontaktowano z odczynnikami w aparacie do kondycjonowania UFOZ (urządzenie wielkolaboratoryjne) przed maszyną flotacyjną. Stosowano optymalne dla danego węgla tak z punktu widzenia składu jak i dawki jednostkowej odczynników flotacyjnych [Sablik 1980, Sablik, Wierzchowski 1987]. Czas trwania każdego doświadczenia wynosił 2 godziny. Po ustabilizowaniu procesu flotacji pobierano próbki nadawy, koncentratu i odpadów w czasie co 5 minut. Próbki te po uśrednieniu posłużyły do wykonania analiz granulometrycznych i popiołowych.

Badano aktywność flotacyjną zawieszin mułowych węgla, których krótką charakterystykę przedstawiono w tabelicy 1. Zgodnie z założeniem reprezentują one węgle kamienne o różnym stopniu zmetamorfizowania o zawartości węgla pierwiastkowego od około 78 % do ponad 87 %. Różnice w zawartości tlenu w tych węglach powodują niewątpliwie różnice w hydrofobowości ich powierzchni oraz różnice w siłach przyłączenia ziarna do pęcherzyka powietrza.



Rys.1. Wpływ stopnia uwęglenia na wielkość ziarn węglowych wynoszonych do piany w procesie flotacji węgla.

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1 - klasa ziarnowa 0.5-0.3 mm | 1 - size range 0.5-0.3 mm |
| 2 - klasa ziarnowa 0.3-0.1 mm | 2 - size range 0.5-0.1 mm |
| 3 - klasa ziarnowa 0.3-0.1 mm | 3 - size range 0.3-0.1 mm |

Fig.1. The influence of the grade of metamorphism on grain's size which can be conveyed into froth in course of flotation process.

4. Wyniki badań

W tabelicy 2 zestawiono wyniki flotacji każdego z badanych węgla, dane określające podział ziarn klas 0,5*0,3 mm oraz 0,5*0,1 mm znajdujących się w zawieszynie kierowanej do flotacji między koncentrat i odpady oraz zawarte w poszczególnych wyodrębnionych częściach koncentratu i odpadów popioły. Na rysunku 1 przedstawiono graficznie zależność wyrażonej w procentach ilości ziarn, które w klasach 0,5*0,3 mm, 0,3*0,1 mm oraz 0,5*0,1 mm przeszły do koncentratu od zawartości węgla pierwiastkowego C^{daf} (stopnia zmetamorfizowania) w badanych węglach. Przedstawione na rysunku wyniki dowodzą znacznego wpływu stopnia uwęglenia na górny rozmiar ziarn, które przeszły do koncentratu. W przypadku węgla z kop. Siersza (typ 31.1), tylko około 11 % ziarn klasy 0,5*0,3 mm oraz około 45 % ziarn klasy 0,3*0,1 mm przeszło w procesie flotacji do koncentratu, a pozostałe do odpadów, zaś w przypadku węgla z kop. Morcinek (typ 35.1) liczby te wynoszą odpowiednio 94 i 97 %. Ilość ziarn klasy 0,5*0,1 mm wyniesionych do koncentratu przyjmuje wartości pośrednie względem omówionych wyżej. Odpowiednio wartości analizowanych parametrów pośrednie i proporcjonalne do uwęglenia wystąpiły w przypadku pozostałych badanych węgla.

O właściwym przebiegu procesu wynoszenia do piany ziarn danej klasy decyduje nie tylko ich ilość ale także zawartość popiołu w ziarnach, które pozostały w odpadach. W tabelicy 2 zamieszczono dane o zawartości popiołu w klasach ziarnowych, zarówno tych które przeszły do koncentratu jak i tych, które pozostały w odpadach flotacyjnych. Jest rzeczą charakterystyczną, że w przypadku węgla z kop. Siersza zawartość popiołu w ziarnach klas 0,5*0,3 mm oraz 0,5*0,1 mm, które przeszły do odpadów jest znacznie mniejsza niż w końcowym koncentracie flotacyjnym. W przypadku węgla z kop. Czeczot i Julian już tylko zawarte w odpadach ziarna klasy 0,5*0,3 mm mają popiół mniejszy niż końcowy koncentrat, a ilość takich ziarn wynosi 72 % (kop. Czeczot) i 35 % (kop. Julian). Dla pozostałych kopalń popioły ziarn badanych klas, które przeszły do odpadów są większe od popiołów w koncentratach końcowych. Znacząco to, że do odpadów przeszły większe ziarna wtedy, kiedy w ich składzie znaczny udział miały substancje mineralne.

Flotacja zawieszyny mułowej o obniżonym do 0,2 mm górnym wymiarze ziarn z kop. Siersza wykazała, że do koncentratu wyniesionych zostało 77 % ziarn klasy 0,2*0,1 mm. Zawartość popiołu w odpadach końcowych osiągnęła wartość 71 %, jednak część ziarn klasy 0,2*0,1 mm, która została w odpadach (23 %) zawiera znacznie mniej popiołu niż koncentrat końcowy. Obniżenie górnego rozmiaru ziarn w zawieszynie flotacyjnej z kop. Rydlutowy do 0,3 mm nie dało istotnej poprawy w zakresie wynoszenia

ziarn danej klasy. Zarówno z nadaw o uziarnieniu $-0,5$ mm jak i $-0,3$ mm ponad 90 % ziarn klasy $0,5^{+0,1}$ mm ($0,3^{+0,1}$ mm) przeszło do koncentratu.

5. Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki badań potwierdzają ogólną prawidłowość wynikającą z rozważań teoretycznych i stanowiącą, że siły przyczepienia ziarn do pęcherzyków powietrza zależne są od stopnia uwęglenia i wraz z nim rosną lub maleją. Wynika z tego, że maksymalne rozmiary ziarn, które mogą utworzyć trwały zespół z pęcherzykiem powietrza i być wynoszone do piany są różne i zależne od uwęglenia. Dla ziarn węgla typu 31.1 nie przekraczają one wartości $0,2$ mm. Efekt ten nie zanika pod wpływem odczynników flotacyjnych, co oznacza, że wpływ energii powierzchniowej węgla na wartość siły przyczepienia występuje także wtedy kiedy powierzchnia ziarna pokryta jest odczynnikiem flotacyjnym optymalnym dla danego typu węgla. Zagadnienie to wymaga dalszych badań i wyjaśnienia przyczyn takiego działania sił na powierzchni węgla, szczególnie węgla o małym stopniu zmetamorfizowania. Wprawdzie pozytywne wyniki potwierdzają ogólną prawidłowość dotyczącą zależności między stopniem zmetamorfizowania węgla, a siłą przyczepienia ziarn do pęcherzyka powietrza, jednak istnieje zasadnicza różnica między przewidywanymi wynikami z rozważań teoretycznych (Morris, Matthesius 1988), a wynikami badań empirycznych w zakresie górnych rozmiarów ziarn, które mogą być flotowane. Z rozważań teoretycznych wynika, że siła przyczepienia ziarn do pęcherzyka powietrza jest odpowiednio duża aby wynieść do piany flotacyjnej ziarna o średnicy kilku mm, a więc ziarna znacznie większe niż to wynika z doświadczeń. Należy sądzić że przyczyna tej rozbieżności leży zarówno po stronie niedoskonałej teorii jak i nie w pełni efektywnej praktyki flotowania węgla kamiennych.

6. Literatura

- Boyles M.R., Southerland G.L., Cox J.N.: 1989, Coal vol. 93, nr 11, 68-72.
- Gaudin A.M., Flotacja, wyd. Śląsk, Katowice, 1963.
- Gathen R., Becker M., Erdmann W., Wilczyński P.: 1982, Gluckauf vol. 118, nr 5, 258-264.
- Morris M.R., Matthesius G.A.: 1988, J.S. Afr. Inst. Min. Metall. vol. 88, nr 12, 385-391.
- Sablik J.: Flotowalność polskich węgla kamiennych jako funkcja stopnia ich utlenienia. Prace GIG, ser. dodatkowa, Katowice 1980.
- Sablik J., Wierzchowski K.: 1987, Przegląd Górniczy, V 43., Nr 5, 15-19.
- Scheludko A., Toshev B.A., Bojadjev D.T.: 1976, J. Chem. Soc. Faraday

Scheludko A., Toshev B.A., Bojadjev D.T.:1976, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, vol. 72, 2815-2828.

Schulze N.J.:1977 Int.J. Miner. Process, 241-259

Abstract

Sablik J., Brzezina R., Wierzchowski K., 1991, Coal metamorphism degree and the size of grains being conveyed to froth during flotation process. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24, 67-74.

The relation between coal metamorphism degree and maximum size of grains which can be conveyed into froth in the course of flotation has been investigated. It was found, that the sizes of grains which can form durable bubble-particle units depend on the degree of metamorphism. For coals of the lowest coalification the maximum grain size value of 0.2 mm has been established.

Elżbieta KONOPKA*

Kazimierz SZTABA*

ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE CHEMICZNO-BIOLOGICZNEJ METODY ODZYSKU ŚLADOWYCH IŁOŚCI METALI

Występujący w pń. -wsch. części Polski pozabilansowy łupek czarny zawiera śladowe ilości wielu cennych gospodarczo metali. Geochemiczne właściwości tego surowca nie pozwalają na ich odzysk przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgicznych. Przeprowadzone zostały badania laboratoryjne nad zastosowaniem niekonwencjonalnej chemiczno-biologicznej metody odzysku wybranych metali. Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie założeń procesu technologicznego zaproponowanej metody.

1. Wstęp

Znaczna część występujących w Polsce pozabilansowych surowców pochodzenia mineralnego: kopalin i odpadów, charakteryzuje się podwyższoną zawartością niektórych - w tym cennych gospodarczo - metali, w stosunku do średniej zawartości w skorupie ziemskiej [1,2,3,6]. Geochemiczne właściwości tych surowców są tego typu, że odzysk metali przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgicznych nie jest technologicznie i ekonomicznie uzasadniony. Z tego też powodu dotychczas w Polsce tego rodzaju surowce nie były brane pod uwagę jako ewentualne źródło pozyskiwania metali na skalę przemysłową.

W warunkach krajowych problem ten może mieć jednak w przyszłości istotne znaczenie. Podjęliśmy więc próbę zastosowania do tego celu niekonwencjonalnej metody wzbogacania, za jaką można uważać proces ługowania chemicznego, wspomaganego działalnością mikroorganizmów.

Proces taki posiada niewątpliwie złożony charakter, gdyż ulegają w nim nałożeniu czynniki związane zarówno z geologiczno-chemicznym zróżnicowaniem warunków środowiskowych określonego surowca, jak też ze

*Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30.

specyfiką właściwości materii żywej. Naszym celem - na obecnym etapie badań, głównie poznawczych - jest potraktowanie tych zagadnień kompleksowo. Za praktyczne kryterium oceny procesu przyjęliśmy uzysk metali.

Przedmiotem badań szczegółowych realizowanych w ramach CPBP 03.08 - był tzw. łupek czarny, będący najbardziej metalonośną odmianą mikrolitofacjalną jednego z występujących w Polsce pozabilansowych surowców omawianego rodzaju.

2. Badania nad efektywnością ługowania śladowych ilości metali występujących w łupku czarnym

Celem badań było opracowanie założeń technologicznych dla metody odzysku śladowych ilości metali zawartych w łupku czarnym z wykorzystaniem ługowania chemicznego, wspomaganego przez udział mikroorganizmów.

W pierwszej kolejności przeprowadziliśmy badania mające na celu scharakteryzowanie materiału doświadczalnego ze względu na jego skład mineralogiczny i chemiczny - ze szczególnym uwzględnieniem metalonośności [7] - oraz mikroflorę autochtoniczną [8]. Badany łupek charakteryzował się przeważającym udziałem części glinokrzemianowej i organicznej, z minimalnym udziałem składników węglanowych (1.30 %). Zawierał ponadto znaczącą ilość pirytu (3.50 %). Występujące w nim metale: U, V, Mo, Ti, Zn, Pb, Cu i inne są rozproszone (zawartości 10^{-3} - 10^{-5} i niższe) zarówno w części mineralnej jak i organicznej, a także w koncentracjach pirytowych, nie posiadają ponadto jednoznacznie określonych form mineralnych. Środowisko łupku w zasadzie sprzyja - przynajmniej do pewnego zakresu koncentracji fazy stałej - intensyfikacji dość zróżnicowanego życia biologicznego, przy czym dominującą formą są bakterie tione.

Uzyskaliśmy wyniki, które świadczą, że badany łupek czarny z chemicznego punktu widzenia może stanowić bardzo korzystny układ ze względu na cel i zakres prowadzonych badań, w szczególności dla praktycznego wykorzystania w przyjętej koncepcji ługowania, produktów metabolizmu bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*.

Po stwierdzeniu, że istnieją potencjalne możliwości wykorzystania tego rodzaju ługowania do odzysku występujących w łupku metali [4], przeprowadziliśmy badania szczegółowe nad optymalizacją przyjętego procesu ze względu na uzysk poszczególnych metali, aby określić, jakie są graniczne wartości tego uzysku. Badano efektywność ługowania U, V, Mo oraz w ograniczonym zakresie Zn i Pb, w cyklu 7-miesięcznym w zmiennych warunkach środowiska, określanych przez różne warianty wymiany roztworu ługującego, stopień sterylności materiału ługowanego, regulowanie ilości

bakterii, pH itp. [5,8,9].

Osiągnęliśmy 98 % uzysk Zn, 75 % uzysk U, oraz 50-60 % uzysk pozostałych metali; określone zostały ponadto współzależności pomiędzy zachodzącymi procesami biologicznymi, a osiągniętymi uzyskami, a także wykazano fakty występowania zjawisk niekorzystnych z punktu widzenia efektywności ługowania, które ze względu na ich znaczenie technologiczne stały się przedmiotem badań szczegółowych.

Komplet wyników badań nad efektywnością chemiczno-biologicznego ługowania metali w ciągu siedmiu miesięcy trwania procesu, poddany został analizie liczbowej z zastosowaniem przybliżenia zespołów danych wielowymiarową funkcją liniową z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów. Została w ten sposób wykazana wysoka ranga czasu trwania eksperymentu oraz krotności wymiany roztworu ługującego. Nie określono natomiast jednoznacznie na osiągniętym etapie rozpoznania procesu, wyboru zmiennej sterującej dla zadania jego optymalizacji.

Niektóre z wariantów badań przeprowadzonych w warunkach stacjonarnych zostały powtórzone w większej skali laboratoryjnej z zastosowaniem cyrkulacji roztworu. Wykazano, że zabieg ten może wydatnie zmniejszyć zakres ingerencji w środowisko ługowania ze względu na racjonalne wykorzystanie naturalnych warunków środowiskowych: chemicznych i biologicznych, przy porównywalnym, a nawet wyższym uzysku - dla U do 85 %.

Jak więc widać, już w badaniach nad efektywnością ługowania udało się zaobserwować i uściślić szereg czynników o znaczeniu technologicznym. Ze względu jednak na docelowy charakter prowadzonych badań - opracowanie założeń proponowanej technologii ługowania metali - ten etap okazał się dalece niewystarczający i okazało się konieczne pogłębienie już wykonanych badań dla wyjaśnienia zasygnalizowanych problemów technologicznych, jak również przebadanie nie branych do tej chwili pod uwagę innych, ważnych czynników, mających istotne znaczenie dla przebiegu procesu.

Pełny zakres badań nad tym zagadnieniem objął następujące czynniki i warunki:

- 1) wpływ uziarnienia,
- 2) wpływ dotowania pirytu,
- 3) dotowanie świeżej zawiesiny bakteryjnej,
- 4) ługowanie chemiczne roztworem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,
- 5) ługowanie chemiczne (i biologiczne) roztworami pożywek bakteryjnych - próbek sterylnych i naturalnych,
- 6) minimalizowanie zawartości głównego składnika pożywki - FeSO_4 - aż do jego wyłączenia,
- 7) uaktywnienie autochtonicznej mikroflory badanego łupku w celu

- wykorzystania jej w procesie ługowania.
- 8) dotowanie stałych składników pożywki.
 - 9) ługowanie wodą i roztworami H_2SO_4 .
 - 10) wpływ utlenienia powierzchni na efektywność ługowania.
 - 11) ługowanie w różnych wariantach wymiany roztworu ługującego (bez wymiany, z wymianą połowy objętości, z całkowitą wymianą roztworu ługującego).
 - 12) ługowanie z cyrkulacją różnych roztworów ługujących sprawdzonych w warunkach stacjonarnych.
 - 13) ługowanie grubych warstw łupku (w kolumnach).
 - 14) określenie zjawisk niekorzystnych (badanie mineralogiczne i sorpcyjne) występujących w procesie ługowania bakteryjnego.
 - 15) odzysk metali z produktów ługowania.
 - 16) możliwości utylizacji roztworów potrawiennych.

3. Założenia technologiczne chemiczno-biologicznej metody odzysku śladowych ilości metali

Analiza uzyskanych wyników badań laboratoryjnych prowadzonych w warunkach stacjonarnych oraz symulowanego procesu ciągłego - w różnych warunkach środowiskowych - nad odzyskiem śladowych ilości metali zawartych w łupku czarnym metodą ługowania chemiczno-biologicznego z wykorzystaniem uzdolnień biochemicznych bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, pozwoliła na sformułowanie założeń procesu technologicznego tej metody odzysku.

Wstępna ocena stosunków wodnych i geologiczno-inżynierskich złóż łupków dictyonemowych (1987 r.) wykazała, że w zależności od przyjętej technologii, nie jest wykluczone ługowanie złóż metodą otworową. Możliwe jest także jego udostępnienie i eksploatacja górnicza z prowadzeniem ługowania materiału pod ziemią lub po jego wydobyciu na powierzchnię.

Całość przeprowadzonych badań i rozważań pozwala na przedstawienie następujących założeń realizacji procesu na dużą skalę.

3.1.

Ze względu na wielość istniejących odmian mikrolitofacjalnych o różnej charakterystyce i metaloności, przy zaproponowanym schemacie technologicznym opartym na wynikach badań laboratoryjnych przeprowadzonych dla badanego łupku, należałoby preferować układ obejmujący: górniczą eksploatację kopaliny, a następnie jej przygotowanie, obejmujące:

- ewentualną klasyfikację urobku ze względu na formy występowania i metaloność, a także obecność i koncentrację pirytu,
- rozdrabnianie i klasyfikację ziarnową, przy czym nie muszą to być

klasy tak drobne i jednorodne, jakie używano w badaniach,

- długotrwałe składowanie z ewentualnym przemieszczaniem materiału: odpowiednio długotrwałe składowanie może się okazać skuteczne dla uzyskania wystarczającego stopnia utlenienia powierzchni (w ciągu 2 lat nastąpił wzrost zawartości Fe w postaci utlenionej - z 1.20 do 1.45 % Fe kosztem zmniejszenia zawartości FeS_2).

3.2.

W czasie składowania mogłoby być realizowane ługowanie wodne z wykorzystaniem naturalnych czynników atmosferycznych.

3.3.

Ługowanie według zaproponowanego schematu mogłoby być prowadzone w systemie cykliczno-ciągłym, tzn. poszczególne operacje jednostkowe miałyby charakter ciągły, i to zarówno w odniesieniu do pojedynczego reaktora (lub zwału), jak i do zespołu równolegle ustawionych reaktorów; obieg czynnika ługującego (roztworu) byłby cykliczny.

3.4.

Reaktory, w których będzie prowadzony proces ługowania powinny mieć postać kolumn z półkami z perforowanego tworzywa kwasoodpornego lub - na odwrót - rozległych basenów. Musi być zapewniona w stosunku do powierzchni - mała grubość warstw, gdyż stwierdzono znaczną nierównomierność ługowania metali na niekorzyść warstw głębszych ługowanego materiału. Muszą być również zapewnione dobre warunki tlenowe nawet poprzez zastosowanie aeracji wymuszonej.

3.5.

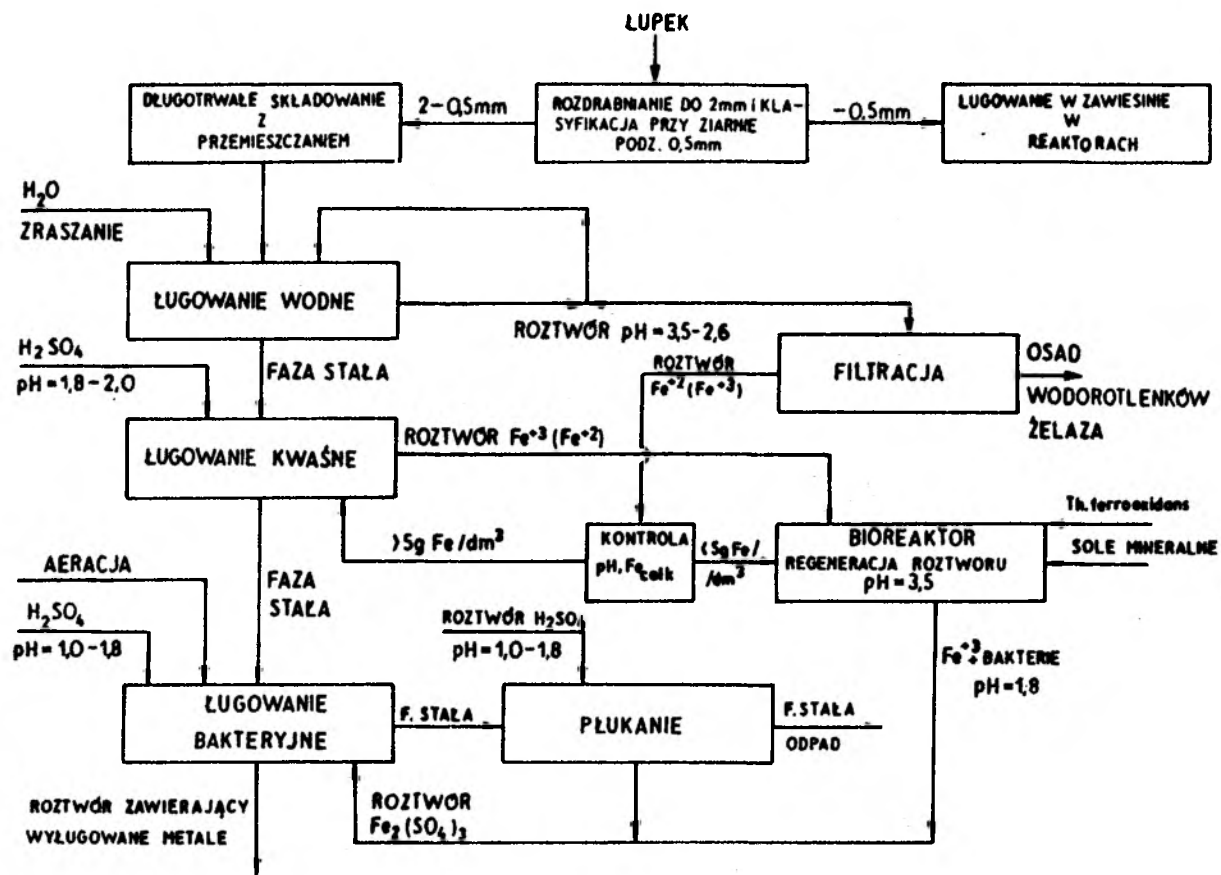
Ze względu na znaczne zużycie soli żelaza właściwe dla tego rodzaju procesu - należy prowadzić proces tak długo, jak to jest możliwe - z wykorzystaniem ługowania wodnego z roztworem H_2SO_4 , co w warunkach recyrkulacji roztworu może zapewnić - zwłaszcza w technicznej skali procesu - wystarczającą ilość żelaza (Fe^{2+}), dla zachodzenia ługowania chemicznego (Fe^{3+}), oraz naturalne przejście do ługowania bakteryjnego. Stężenie 5 g Fe/dm^3 roztworu przyjęto jako graniczne - zapewnia ono niezbędne minimum ilości żelaza dla optymalnych warunków zachodzenia procesu biologicznego.

3.6.

Funkcję regulatora procesów biologicznych będzie pełnił bioreaktor, w którym byłby prowadzony proces regeneracji roztworu ługującego (Fe^{2+} - Fe^{3+}), z wykorzystaniem głównie mikroflory autochtonicznej, ale również i dotowanej, świeżej zawiesiny bakteryjnej *Thiobacillus ferrooxidans* z dodatkiem *Thiobacillus thiooxidans* oraz składników mineralnych w postaci stałej.

3.7.

Ze względu na koncentrację i łatwość ługowania Zn (ewentualnie i



Rys. 1. Schemat jakościowy proponowanego układu technologicznego ługowania łupków
 Fig. 1. The proposed flowsheet of basic technological leaching scheme of shales

innych metali, zwłaszcza UO₂ w przypadku ługowania wodą i roztworem H₂SO₄ należałoby wydzielić ten metal w początkowym etapie ługowania (ew. także Cu), co pozwoliłoby na bardziej ekonomiczne wykorzystanie sorbentów (ekstrahentów) w końcowej fazie procesu.

3.8.

W przypadku przemysłowego powiększenia skali procesu wskazany i celowy jest "łagodny" sposób jego prowadzenia, przynajmniej w początkowej fazie. Nadmierna intensyfikacja daje wprawdzie efekt doraźny w postaci wyższego uzysku, może jednak stwarzać określone trudności technologiczne, w tym również niekorzystne zmiany powierzchniowe ługowanego materiału.

3.9.

Ingerencja w środowisko ługowania powinna następować dopiero w momencie wyraźnego spowolnienia procesu. Dotyczy to wszystkich istotnych dla procesu czynników: ilości dotowanej zawiesiny bakteryjnej, składników mineralnych - w tym również soli żelaza - zwiększenia prędkości cyrkulacji, aeracji.

3.10.

Z punktu widzenia prognozowania procesu, korzystna jest obecność Fe w formie zredukowanej. Dłuższe jednak utrzymanie się takiego stanu wymagałoby zwiększenia prędkości recyrkulacji roztworu oraz zintensyfikowania pracy bioreaktora (dotowanie zawiesiną).

3.11.

Badania nad bakteryjnym ługowaniem w warunkach stacjonarnych prowadzono przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:10. W badaniach z zastosowaniem recyrkulacji roztworu wykazano, że istnieje możliwość zmniejszenia tak znacznego nadmiaru fazy ciekłej - przy porównywalnej efektywności ługowania - do 1:5. Ta wielkość jest wyjściową do obliczenia intensywności cyrkulacji roztworu w warunkach procesu ciągłego, przy czym należy mieć na uwadze korzystny wpływ nadmiaru fazy ciekłej dla intensyfikacji życia biologicznego. Wykazały go badania nad adaptacją bakterii w środowisku zawierającym łupek. Z drugiej jednak strony - uciążliwości późniejszego odzyskiwania metali z roztworu zwiększają się wraz z jego rozcieńczeniem.

Rozwinięty schemat jakościowy proponowanego układu technologicznego, z uwzględnieniem sformułowanych poprzednio założeń, przedstawia rys.1.

4. Literatura

1. Bareja E., Miecznik I.B., Woikowicz S.: Metal bearing of selected black shale formations of Poland. In: Symposium "Mineralization of black shales", Kraków 1989.
2. Cwalina B., Zawada Z.: Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w

- obecności mikroflory autochtonicznej materiału ługowanego. Przegląd Górniczy 6, 1988.
3. Farbiszewska T.: Intensyfikacja procesu bakteryjnego ługowania metali z odpadów górnictwa węgla brunatnego. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 1988.
 4. Konopka E., Kisielowska E.: Ocena możliwości zastosowania metod biotechnologicznych do odzysku metali rozproszonych występujących w łupkach. Materiały XXII Krakowskiej Konferencji N-T Przeróbki Kopalni, Kraków 1988.
 5. Konopka E., Sztaba K.: Bakteryjne ługowanie metali rozproszonych w występującym w Polsce łupku czarnym. Materiały III Międzynarodowej Konferencji "Technologiczne, techniczno-ekonomiczne i ekologiczne problemy biotechnologii" (w j. ros.), Bułgaria -Pazardżik, 1989.
 6. Kunicki-Goldfinger W., Ostrowski M., Lejczak A.: Mikrobiologiczne ługowanie miedzi w środowisku alkalicznym z kowelinu i odpadów poflotacyjnych. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 1990.
 7. Sztaba K., Konopka E.: Możliwości wykorzystania polimetalicznych łupków uranonośnych jako surowca perspektywicznego przy zastosowaniu niekonwencjonalnych metod wzbogacania. Materiały Sympozjum "Optymalizacja wykorzystania surowców mineralnych w procesach przeróbki i przetwórstwa". Kraków 1988.
 8. Sztaba K., Konopka E., Kisielowska E.: Ługowanie chemiczno-biologiczne metali rozproszonych w łupku czarnym. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 21, 1989.
 9. Sztaba K., Konopka E.: Possibilities of recovery of dispersed metals occurring in black shale using microorganisms. In: Symposium "Mineralization in black shales", Kraków 1989.

ABSTRACT

Konopka E., Sztaba K., 1991, Technological concept of chemical-biological method of recovery of trace amounts of metals. Physicochem. Probl. Miner. Process., 24; 75-82 (polish text)

Black shale occurring in north-eastern part of Poland contains trace amounts of many economically valuable metals. Geochemical properties of this raw material do not permit to recover these metals by applying classical metallurgical methods. Laboratory investigations were carried out on applying non-conventional chemical-biological method of recovery of the chosen metals. The obtained results allowed to elaborate a concept of technical process for the proposed method of the metals recovery.

СОДЕРЖАНИЕ

Конопка Э., Штаба К., 1991. Технологические предпосылки химико-биологического метода извлечения металлов ничтожно малого количества. Физикохимические вопросы обогащения, 24; 75-82.

Встречающийся в северо-восточной части Польши внебалансный чёрный сланец содержит ничтожно малое количество многих ценных в хозяйственном отношении металлов. Геохимические свойства этого сырья препятствуют извлечению этих металлов классическими металлургическими методами. В связи с этим в лабораторных условиях были проведены исследования неконвенционального химико-биологического метода извлечения определённых металлов. Полученные результаты позволили сформулировать технологические предпосылки предложенного метода извлечения металлов.

Jadwiga *FARBISZEWSKA-BAJER**

Teresa *FARBISZEWSKA***

BIOEKSTRAKCJA SIARKI Z WĘGLA BRUNATNEGO. WPLYW ZIARNISTOŚCI WĘGLA I TEMPERATURY NA WYDAJNOŚĆ PROCESU.

Zbadano wpływ uziarnienia i temperatury na intensyfikację procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego. Wykazano, że w temperaturze 30°C dla węgla o uziarnieniu 1.0-0.4 mm wyługowaniu uległo 87% siarki zawartej w węglu.

1. Wprowadzenie

Prowadzone przez nasz zespół prace nad bakteryjnym ługowaniem odpadów powstałych po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego zasugerowały nam możliwość poddania temu procesowi węgla brunatnego będącego obecnie i w najbliższych latach podstawą energetyki krajowej [7].

Dwutlenek siarki powstający w wyniku spalania węgla, to główny czynnik powodujący degenerację środowiska. Problem zmniejszenia jego emisji do atmosfery jest od szeregu lat w centrum zainteresowania wielu ośrodków naukowych w kraju i zagranicą. Prowadzi się w nich badania nad opracowaniem praktycznych metod zmniejszenia zawartości SO₂ w spalinach, oraz usunięcia siarki z paliw przed spalaniem. Jedną z proponowanych metod odsiarczania węgla kamiennego, jest poddanie go procesowi bakteryjnego ługowania [1,2,3,8,9,15,18], oparte na stosowanych w świecie procesach bakteryjnego ługowania metali z ich rud [2].

Procesy mikrobiologicznego odsiarczania węgla mogą stanowić obiecującą alternatywę w stosunku do innych technologii mającą na celu zmniejszenie emisji dwutlenków siarki do atmosfery, gdyż mogą być połączone z bioekstrakcją metali [11]. Wstępne przeprowadzone przez nas prace nad procesem bakteryjnego ługowania węgla brunatnego wykazały, że istnieje możliwość prowadzenia tego procesu w środowisku kwaśnym [6].

* Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, 45-365 Opole

** Wyższa Szkoła Inżynierska, Inst. Mat. Fiz. Chem., 45-036 Opole

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ rozdrobnienia i temperatury na intensyfikację bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

2. Materiały i metody.

W przedstawionych badaniach stosowano węgiel brunatny z Odkrywkowej Kopalni Węgla Brunatnego w Turosszowie, po obróbce wstępnej polegającej na zalaniu go wodą, której pH utrzymywano na poziomie 1,5. Po 4 dniach, kiedy składniki alkaliczne zostały usunięte, węgiel przemyto wodą i metodą spalania w tlenie oznaczono w nim siarkę ogólną. Zawartość siarki ogólnej w badanym węglu wynosiła 0,75%. Procesy ługowania prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznych szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans* T1-87 i *Thiobacillus ferrooxidans* F7-87, hodowanych odpowiednio w pożywkach Waksmana [19] i Silvermana i Lundgręna [14]. Badania prowadzono w kierunkach oceny:

- wpływu rozdrobnienia węgla na wydajność bioekstrakcji siarki
- wpływu temperatury na przebieg tego procesu.

Badania prowadzono w kolbach Erlenmayera poj. 250 cm³ w potrójnych układach pomiarowych. Układom pomiarowym odpowiadały potrójne układy kontrolne, bezbakteryjne, zawierające tymol jako substancję bakteriostatyczną. Do kolb pomiarowych wprowadzono po 20g badanego węgla brunatnego, 80 cm³ płynu ługującego i 20 cm³ mieszaniny hodowli (zawierających 10⁷ komórek w 1 cm³) bakterii *T. thiooxidans* T1-87 i *T. ferrooxidans* F7-87.1:1. Płynem ługującym używanym w omawianych badaniach była pożywka Silvermana nie zawierająca jonów żelazawych. Badając wpływ rozdrobnienia węgla brunatnego na przebieg procesu stosowano węgiel o uziarnieniu < 0.4 mm, 1.0-0.4 mm i 1.51.0 mm. Proces prowadzono w temperaturze 20*1⁰C. Badając wpływ temperatury na przebieg ekstrakcji siarki stosowano węgiel o uziarnieniu 1.0-0.4 mm i proces prowadzono w temperaturze 10⁰C, 20⁰C i 30⁰C. W przeprowadzonych badaniach co cztery dni oznaczano pH płynu ługującego, ilość tlenu pobieranego przez bakterie zawarte w 1 cm³ płynu, będącego miernikiem aktywności biologicznej bakterii w czasie trwania procesu, zawartość jonów Fe⁺² i Fe⁺³, jonów SO₄⁻² w płynie ługującym. Proces ługowania prowadzono przez 32 dni przy pH=1,5-1,6 uznanym w ostatnich badaniach jako optymalna wartość dla używanych szczepów bakterii [6,7,16].

3. Wyniki i omówienie wyników.

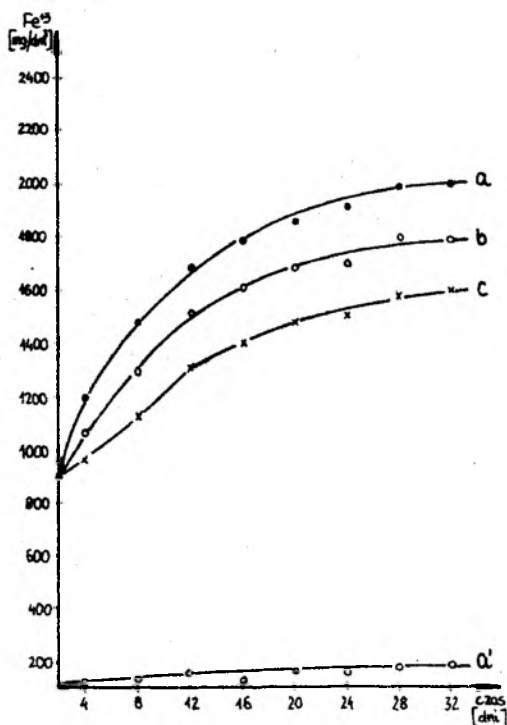
Ocena wpływu uziarnienia ługowanego węgla na dynamikę bioekstrakcji siarki.

Badanie wpływu uziarnienia ługowanego węgla na dynamikę bioekstrakcji siarki prowadzono w temperaturze 20°C oceniając wzrost stężenia jonów siarczanowych oraz wzrost stężenia jonów żelazowych w płynach ługujących. Równocześnie kontrolowano pH płynów ługujących i aktywność biologiczną bakterii w nim zawartych, za miarę której przyjęto ilość $\mu\text{l O}_2$ pobraną przez 1 cm^3 płynu ługującego w czasie 60 minut.

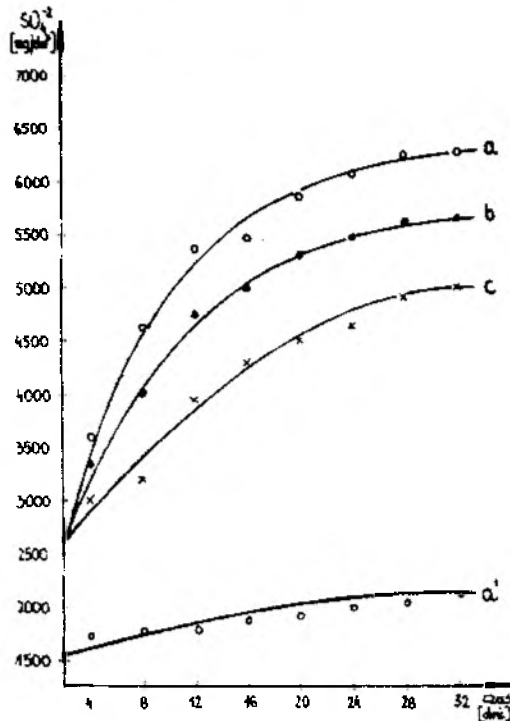
Na rys.1 przedstawiono dynamikę wzrostu stężenia jonów żelazowych w roztworze w procesie ługowania w zależności od uziarnienia ługowanego węgla. Z przebiegu krzywych wynika, że proces ługowania przebiega najintensywniej dla węgla o ziarnie mniejszym od 0.4 mm i w 32-dniowym procesie ługowania stężenie żelaza w płynie ługującym wzrasta z wyjściowego wynoszącego 900 mg/dm^3 do 2000 mg/dm^3 . Najniższe końcowe stężenie żelaza w płynie ługującym 1580 mg/dm^3 osiągnięto w procesie ługowania węgla o rozdrobnieniu $1.5-1.0\text{ mm}$. Wynik ten dowodzi jednak, że z 20 g próbki węgla o tej gradacji wyługowaniu uległo 68 mg żelaza, co przy założeniu, że byłoby to żelazo pochodzące z pirytu odpowiada bioekstrakcji 77.7 mg siarki z węgla.

Rys.1.
Dynamika ługowania żelaza z węgla o uziarnieniu:
a - $< 0.4\text{ mm}$
b - $1.0 - 0.4\text{ mm}$
c - $1.5 - 1.0\text{ mm}$
a' - kontrola

Fig.1.
The effect of particle size on the yield of the leaching of iron from lignite:
a - $< 0.4\text{ mm}$
b - $1.0 - 0.4\text{ mm}$
c - $1.5 - 1.0\text{ mm}$
a' - control



Równoległe oznaczany wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w omawianym procesie przedstawia rys.2. Krzywe na rysunku potwierdzają znacznie intensywniejszy przebieg procesu dla węgla o uziarnieniu poniżej 0.4 mm. W 32-dniowym procesie ługowania tego węgla stężenie jonów SO_4^{-2} wzrosło z wyjściowego 2600 mg/dm^3 do 6260 mg/dm^3 czyli o 3660 mg/dm^3 , co odpowiada wzrostowi stężenia siarki w 100 ml płynu ługującego o 122 mg. Ponieważ badany węgiel zawierał 0.75% S więc do roztworu w procesie ługowania przeszło 81% siarki zawartej w węglu. Wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w układzie z węglem o uziarnieniu 1.5-1.0 mm jest o około 45% niższy w porównaniu do układu z węglem najdrobniejszym. Proces bioekstrakcji siarki z badanego węgla przebiegał najintensywniej w pierwszych 12 dniach, co zauważamy oceniając zarówno wzrost stężenia jonów SO_4^{-2} jak i wzrost stężenia jonów Fe^{+3} w płynach ługujących.

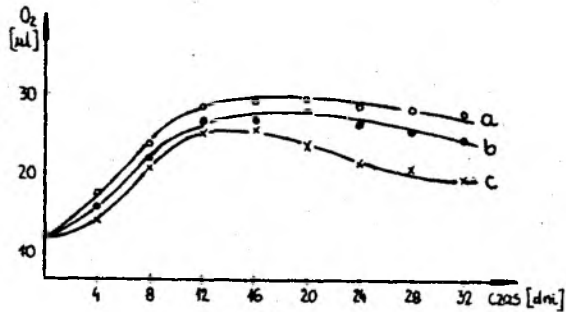


Rys. 2.
Dynamika bioekstrakcji siarki z węgla o uziarnieniu :
a - <math>< 0.4 \text{ mm}</math>
b - 1.0 - 0.4 mm
c - 1.5 - 1.0 mm
a' - kontrola

Fig. 2.
The effect of particle size on the yield of the bioextraction of sulphur from lignite:
a - <math>< 0.4 \text{ mm}</math>
b - 1.0 - 0.4 mm
c - 1.5 - 1.0 mm
a' - control

Potwierdzeniem tych obserwacji jest przebieg zmiany aktywności bakterii w czasie trwania procesu ługowania węgla przedstawiony na rys.3. Wzrost aktywności bakterii obserwujemy, dla węgla o badanych uziarnieniach, w

pierwszych 12 dniach trwania procesu, a następnie aktywność bakterii zaczyna zmniejszać się. W tabeli 1 przedstawiono zmiany pH płynów ługujących podczas trwania procesu. Przedstawione w tabeli wyniki potwierdzają prawidłowy przebieg procesu ługowania.



Rys. 3. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla o uziarnieniu: a-<0.4mm, b-1.0-0.4mm, c-1.5-1.0mm

Fig. 3. The biological bacteria activity during the leaching process of lignite. The particle size: a-<0.4mm, b-1.0-0.4mm, c-1.5-1.0mm

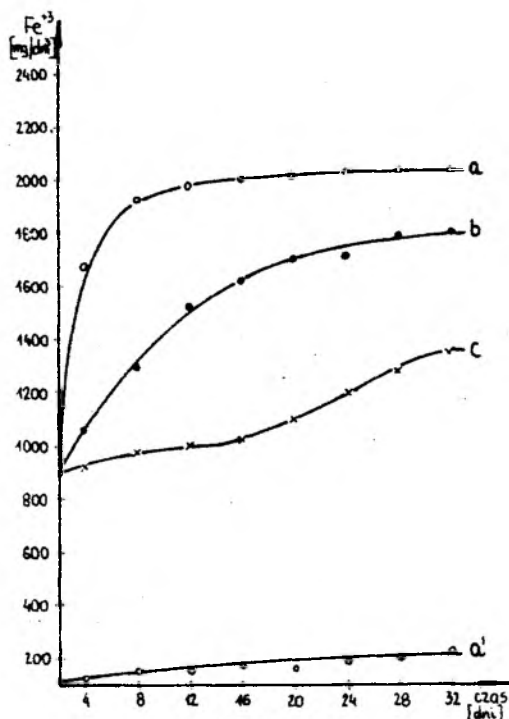
Tablica 1.

Zmiana pH płynów ługujących w czasie trwania procesu ługowania węgla brunatnego o różnych uziarnieniach w układach bakteryjnych i bezbakteryjnych.

dzień	pH płynu ługującego					
	< 0.4mm		1.0 * 0.4mm		1.5 * 1.0mm	
	bakt	K	bakt	K	bakt	K
1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
4	1.7	1.5	1.6	1.5	1.6	1.5
8	1.82	1.5	1.65	1.5	1.63	1.5
12	1.93	1.5	1.70	1.5	1.60	1.5
16	1.90	1.5	1.72	1.5	1.55	1.5
20	1.90	1.5	1.70	1.5	1.60	1.5
24	1.83	1.5	1.65	1.5	1.55	1.5
28	1.90	1.5	1.62	1.5	1.50	1.5
32	1.72	1.5	1.62	1.5	1.45	1.5

Ocena wpływu temperatury na dynamikę bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

Badając wpływ temperatury na dynamikę bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego oceniano ilości wyługowanego żelaza i siarki z węgla o uziarnieniu 1,0-0,4mm w procesach prowadzonych w temperaturze 30, 20 i 10°C.



Rys. 4.
Wpływ temperatury na ługowanie Fe z węgla:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C kontrola

Fig. 4.
The influence of temperature on the leaching of Fe from lignite:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C control

Na rys. 4 przedstawiono dynamikę ługowania żelaza z węgla w wybranych temperaturach. Przebieg krzywych wskazuje, że proces przebiega najintensywniej w temperaturze 30°C, optymalnej dla wzrostu używanych bakterii. W temperaturze tej już w 8 dniu obserwujemy wzrost stężenia żelaza w roztworze o 1050 mg/dm³ co odpowiada wyługowaniu 105 mg żelaza z 20g węgla. Przedłużenie procesu do 32 dni spowodowało wzrost wyługowania żelaza jedynie o 10 mg. Można więc uznać, że 90% żelaza uległo wyługowaniu w pierwszych ośmiu dniach trwania procesu. Ługowanie żelaza prowadzone w temperaturze 20°C przebiega najintensywniej w pierwszych 16 dniach trwania procesu i zostaje wtedy wyługowane 65% żelaza. Najslabiej bioekstrakcja żelaza z węgla przebiega w temperaturze

10°C. W 32 dniu trwania procesu wyługowania uległo zaledwie 35% żelaza. Wzrost stężenia jonów siarczanowych w płynie ługującym w omawianym procesie przedstawiono na rys. 5.

Rys. 5.
Wpływ temperatury
na bioekstrakcję
siarki z węgla:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C kontrola

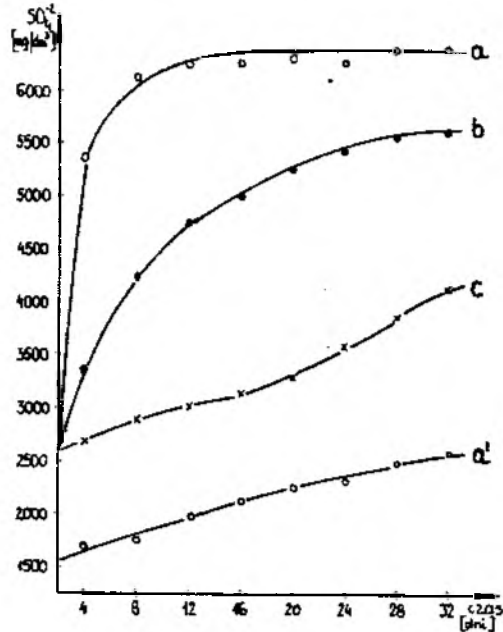
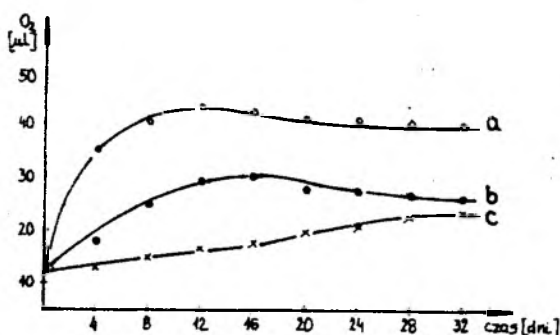


Fig. 5.
The influence of
temperature on the
bioextraction of S
from lignite:
a - 30°C
b - 20°C
c - 10°C
a' - 30°C control

Przebieg krzywych jest bardzo zbliżony do przebiegu krzywych na rys. 4 i wynika z nich, że proces bioekstrakcji siarki przebiega najintensywniej w pierwszych ośmiu dniach w temperaturze 30°C. Do roztworu przechodzi wtedy 117.5 mg siarki z 20g węgla, co stanowi usunięcie 78% siarki zawartej w tym węglu. W 32 dniu procesu ługowania węgla w temperaturze 30°C stwierdzono usunięcie 87% siarki. Proces bioekstrakcji siarki w temperaturze 10°C przebiega bardzo powoli i w 32 dniu wyługowania ulega zaledwie 34% siarki. Potwierdzeniem omówionej zależności bioekstrakcji siarki z węgla od temperatury są zmiany aktywności biologicznej bakterii zawartych w płynie ługującym w czasie trwania powyższych procesów ukazane na rys. 6.

Najwyższą aktywność biologiczną osiągają bakterie w płynie ługującym w temperaturze 30°C i to już w 8 dniu trwania procesu. W temperaturze 20°C maksymalna aktywność zostaje osiągnięta między 12 a 18 dniem ługowania, a w temperaturze 10°C aktywność rośnie bardzo powoli w ciągu całego procesu. W tabelicy 2 przedstawiono zmiany pH płynów ługujących w omawianym procesie. Wyniki te potwierdzają prawidłowy przebieg procesu.



Rys. 6. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla o średnicy ziarna 1.0-0.4mm: a - 30°C, b - 20°C, c - 10°C

Fig. 6. Biological bacteria activity in the leaching process of lignite. The particle diameter 1.0-0.4mm: a - 30°C, b - 20°C, c - 10°C

Tablica 2.

Zmiany pH płynów ługujących w czasie trwania procesu ługowania węgla o uziarnienia 1,0-0,4mm w temperaturach 10°C, 20°C i 30°C w układach bakteryjnych i bezbakteryjnych.

dzień	pH płynu ługującego					
	10°C		20°C		30°C	
	bakt	K	bakt	K	bakt	K
1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.75	1.5
8	1.60	1.5	1.65	1.5	1.90	1.5
12	1.65	1.5	1.70	1.5	1.90	1.5
16	1.65	1.5	1.72	1.5	1.85	1.5
20	1.60	1.5	1.70	1.5	1.80	1.5
24	1.50	1.5	1.65	1.5	1.72	1.5
28	1.45	1.5	1.62	1.5	1.70	1.5
32	1.40	1.5	1.62	1.5	1.65	1.5

4. Podsumowanie

Zastosowanie procesu bakteryjnego ługowania rud i odpadów metalonośnych do odsiarczania węgla kamiennego jest badane już w wielu ośrodkach na świecie [5,8,9,18,20]. Badane jest zarówno ługowanie siarki siarczkowej jak i organicznej [10,12,13]. Prowadzone są również badania nad kinetyką bakteryjnego odsiarczania węgla [11,17]. Próbuje się połączyć proces flotacji węgla z procesem bakteryjnego ługowania [15].

Zastosowanie procesu bakteriynego ługowania do węgla brunatnego wydaje się być dalszym etapem tych badań. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują na możliwość bioekstrakcji 87% siarki zawartej w węglu brunatnym do roztworu w 32 dniowym procesie prowadzonym w temperaturze 30°C (rys.5). W 8 dniu trwania tego procesu wyługowaniu uległo 78% S. Również w temperaturze 20°C proces przebiega z zadowalającą wydajnością (67%). Proces bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego przebiega podobnie do procesu bioekstrakcji z niego żelaza (rys.4,5). Przykładowo bioekstrakcji 87% siarki z 20g próbki węgla oznaczanej jako siarka siarczanowa (rys.5.) towarzyszy bioekstrakcja 110mg żelaza, co odpowiada wyługowaniu 84% siarki pirytowej (rys.4.). Z przytoczonego wyводу wynika, że siarka zawarta w badanym węglu brunatnym Okręgu Turosszowskiego, z którego w procesie wstępnej obróbki usunięto siarkę siarczanową, to głównie siarka pirytowa i jej usunięcie drogą bakteriynego ługowania jest możliwe. Konieczne jest jednak prowadzenie intensywnych badań mikrobiologicznych i inżynierskich dla rozwiązania problemów naukowych i technicznych związanych z ich przebiegiem. Prowadzone badania zmierzają do zwiększenia szybkości procesu, co można osiągnąć wyłącznie na drodze dalszej optymalizacji jego warunków.

Praca wykonana została w ramach umowy DNS-P/01/054/90-2 .

Literatura

1. Attia Yosry A., Elzeky Mohamed., Bavarian Farshed., Fan Liang-Shih., Application of draft-tube fluidized bed reactor (DTFB) for bioleaching of pyrite in coal using *Thiobacillus ferrooxidans*, (Biohydrometalurgy'89, Jackson, Wyo, Aug.1989) EMR Conment-US. Bu Mines US DOE-Jackson 1989,
2. Augus M., Canti G., Orsi N., Pietropaolo V., Tataseo P., Rossi G., Valenti P., Coal desulfurization by biohydrometallurgical processing: a progress report on a three-year project, (Biohydrometalurgy'89, Jackson, Wyo., Aug.1989) EMR Conment-US. Bu Mines-US DOE-Jackson 1989,
3. Bioreactors for coal desulfurization., Bioprocess Technol., 1989, 11, 7, 7,
4. Bruynesteyn A., Mineral biotechnology, J. Biotechnol., 1989, 11, 1,
5. David M. Tillet, Allan S. Myerson., The removal of pyritic sulfur from coal employing *T. ferrooxidans* in a packed column reactor, Biotechnology and Bioengineering Vol 29, 1 1987,
6. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A., Farbiszewska-Bajer J., Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego - V etap CPBP 03.08., Opole , 1990

7. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A., Farbiszewska-Bajer J., Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górnictwej i spalaniu węgla brunatnego - IV etap CPBP 03.08., Opole, 1989
8. Faster process to desulfurize coal, *Bioprocess Technol.*, 1989, 11, 5,
9. Kalin M., Ecological engineering applications in coal and base metal mining, (*Biohydrometalurgy'89*, Jackson, Wyo., Aug. 1989) EMR Comment - US. Bu Mines - US DOE - Jackson 1989,
10. Khalid A.M., Bhattacharyya D., Aleem M.J., Microbiol. removal of organic sulfur from coal, dibenzothiophene (DBT), and DBT - related compounds, *Biohydrometalurgy'89*, Jackson, Wyo., Aug. 1989 EMR Comment - US. Bu Mines - US DOE - Jackson 1989
11. Kargi F., Weissman J.G., Kinetic parameter estimation in microbiol. desulfurization of coal, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 30, 9, 1987,
12. Klein J., Beyer M., Afferden M. van., Modek W., Pfeifer F., Seewald H., Wolff-Fischer E., Juntgen H., Coal in biotechnology: (cc) Torma Arped E. - Leaching of metals, *Biotechnol. Vol 66* Weinheim 1988,
13. Dugan P.R., Microbiological desulfurization of coal and its increased monetary value, *Biotechnology and Bioengineering Symp. No 18* (1986),
14. 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,
15. Stainthorpe A.C., An investigation of the efficacy of biological additives for the suppression of pyritic sulphur during simulated froth flotation of coal, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 6, 1989
16. Sand W., Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values - *Biogeochem. Vol. 7, No 3, 1989*,
17. Sulphur removing microbe developed, *Biotech. News.*, 8, No 5, 89,
18. Uhl W., Hoeme H.J., Beyer M., Klein J., Continuous microbiol. desulfurization of coal - Application of multistage slurry reactor and analysis of the interactions of microbiol. and chemical kinetics, *Biotechnology and Bioengineering*, 1989, 34, 11
19. Waksman S.A., Starkey R.L. (1923), On the growth and respiration of sulphur-oxidizing bacteria, *J. Gen. Physiol.*, p. 285
20. Wilczok T., Cwalina B., Chrostowska D., Odzyskiwanie cennych metali śladowych w procesie mikrobiologicznego ługowania węgla, *Przegląd Górniczy*, 1983, 4, 4, p. 174

ABSTRACT

Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., 1991. Bioextraction of sulphur from lignite : effect of particle size of lignite and temperature on the process yield. Physicochemical Problems of Mineral Processing., 24; 83-93 (polish text)

The effect of particle size and temperature on the intensification of bioextraction of sulphur from lignite was investigated. It was shown that at 30°C, about 87% of sulphur can be leached from the 1.0-0.4 mm coal particles.

СОДЕРЖАНИЕ

Фарбишевска-Баер Ч., Фарбишевска Т., 1991. Биоэкстракция серы из бурого угля : влияние грануляции материала и температуры на производительность процесса. Физикохимические вопросы обогащения; 24; 83-93

Изучено влияние грануляции материала и температуры на интенсификацию процесса биоэкстракции серы из бурого угля. Указано, что при температуре 30°C для бурого угля с размерами частиц 1.0-0.4мм извлечено из него 87% содержаной в нем серы.

Beata CWALINA*

Paweł NOGAJ*

Andrzej GOŁEK*

Lucyna BUŁAŚ*

BIOEKSTRAKCJA METALI Z PIRYTÓW WĘGLOWYCH W DUŻEJ SKALI LABORATORYJNEJ

Badano efektywność chemicznej i bakteryjnej ekstrakcji metali z piritów węglowych w dużej skali laboratoryjnej, w warunkach ciągłej cyrkulacji płynu ługującego (w reaktorze) oraz okresowego zraszania materiału ługowanego (w kopcu). Stwierdzono, że analizowane procesy przebiegają z większą wydajnością w warunkach ługowania w reaktorze a ich efektywność nie odbiega zasadniczo od uzyskiwanej w małej skali laboratoryjnej w optymalnych warunkach. Obecność bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* FPI-87 powoduje 20-30 %-owy wzrost wydajności ługowania.

1. Wprowadzenie

Zainteresowanie możliwością wykorzystania metody bakteryjnego ługowania do pozyskiwania metali z ubogich rud i materiałów odpadowych oraz do odsiarczania węgla znajduje odzwierciedlenie w obszernej literaturze światowej (Karawajko i wsp., 1972; Dugan i Apel, 1978; Lundgren i Silver, 1980; Lundgren i Malouf, 1983; Kargi, 1984; Dugan, 1986; Andrews i wsp., 1988; Srivastava i wsp., 1989). W przemysłowych procesach mikrobiologicznego ługowania metali z minerałów siarczkowych wykorzystywane są głównie bakterie *Thiobacillus ferrooxidans*, z uwagi na ich zdolność utleniania jonów żelazawych oraz siarki i jej związków nieorganicznych (Karawajko i wsp., 1972; Lundgren i Silver, 1980), a także ze względu na wyjątkową zdolność adaptacji do wysokich stężeń metali (Karawajko, 1985). Właściwość ta jest szczególnie istotna w przypadku ługowania rud i koncentratów zawierających znaczne ilości metali, zwłaszcza ciężkich, a tak-

* Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biochemii i Biofizyki, 41200 Sosnowiec

że w przypadku ługowania materiałów polimetalicznych, w których ilości poszczególnych metali są wprawdzie niewielkie, ale po wyługowaniu następuje ich kumulacja w roztworze, co wywiera niekorzystny wpływ na aktywność metaboliczną drobnoustrojów. Do tego typu materiałów można zaliczyć piryty węglowe, będące jednym z bardziej uciążliwych odpadów powstających w energetyce. Ich niekorzystne oddziaływanie na środowisko wiąże się ze znaczną zawartością w nich siarki siarczkowej (do 30%, głównie w postaci pirytu FeS_2) (Cwalina, 1985; Hycnar, 1985; Twardowska, 1986; Cwalina i Farbiszewska, 1989). W rezultacie chemicznego i bakteryjnego utleniania siarczków oraz procesów ługowania innych minerałów, zachodzących samistnie w zwałowanym materiale pod działaniem czynników atmosferycznych i wielu mikroorganizmów, następuje zakwaszenie i skażenie metalami ciężkimi wód gruntowych oraz gleb (Hycnar, 1985; Twardowska, 1986; 1987). Istnieje kilka koncepcji utylizacji tych odpadów. Obejmują one zarówno działania umożliwiające zmniejszenie intensywności ich autoługowania w zwałowiskach, np. przez topienie pirytów w wodzie (Twardowska, 1986; Girczys i wsp., 1989) lub mieszanie ich z popiołami lotnymi (Girczys i wsp., 1988), jak i zmierzające do wykorzystania pirytów np. jako środka nasiarczającego w procesie odzysku metali kolorowych z żużli powstających w hutnictwie miedzi (Mazanek i wsp., 1979), albo też jako surowca do produkcji kwasu siarkowego i magnetytu (Hycnar, 1985).

Występowanie w omawianych odpadach oprócz siarczków żelaza także zwiększonych ilości związków innych metali, w tym metali ciężkich, sugerowało możliwość ich detoksykacji z ewentualnym równoczesnym odzyskiem zawartych w nich metali przy wykorzystaniu metody bakteryjnego ługowania. We wcześniejszych badaniach (Cwalina, 1985; Cwalina i Zawada, 1988; Cwalina i Dzierżewicz, 1989; Cwalina i Farbiszewska, 1989; Cwalina i wsp., 1989; Cwalina i wsp., 1990) wykazano możliwość bioekstrakcji metali z testowanych odpadów i ustalono warunki efektywnego przebiegu tego procesu w małej skali laboratoryjnej.

Celem niniejszej pracy była ocena efektywności ługowania odpadowych pirytów węglowych w dużej skali laboratoryjnej, przy wykorzystaniu wyników dotychczasowych badań dotyczących tak wydajności procesu, jak i mechanizmów jego przebiegu.

2. Materiały i metodyka

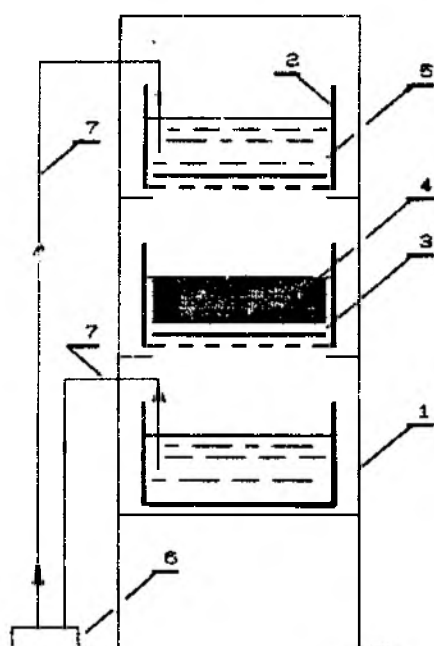
W przeprowadzonych doświadczeniach wykorzystano partię pirytów węglowych z elektrowni "Sięrsza" oznaczoną symbolem IIa. Ługowany materiał zawierał między innymi: 16,3% S, 14,8% Fe, 1,8% Mg, 0,03% Ni, 0,015% Pb, 0,035% Mn, 0,04% Zn, <0,01% Cu i Co. Wyniki analizy chemicznej i mineralogicznej tego materiału przedstawiono wcześniej (Cwalina i wsp., 1990).

Wielkość ziaren młynowych odpadów węglowych, w tym także pirytowych, w stanie naturalnym dochodzi do 10mm. Według Hycnara (1985), procentowy udział poszczególnych frakcji ziarnowych w odpadach pirytowych jest następujący: 9,5% ziaren w klasie <0,5 mm; 11,5% w klasie 0,5 + 1,0 mm; 17,5% w klasie 1,0 + 2,0 mm; 28,5% w klasie 2,0 + 5,0 mm i 33,0% w klasie 5,0 + 10,0 mm. Zawartość siarki pirytowej w ziarnach o wymienionym rozdrobieniu wynosi odpowiednio: 11,3; 18,4; 22,8; 27,5 oraz 22,9%. Ługowaniu poddano odpady pirytowe w stanie naturalnym. Przed rozpoczęciem procesu próbkowania materiału ługowanego suszono w suszarce (100°C) dla usunięcia wilgoci. Doświadczenia prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznego szczepu bakterii *T. ferrooxidans* FP1-87, wyizolowanego z pirytów węglowych (Cwalina i Farbiszewska, 1989). W etapach ługowania "chemicznego" Coznaczanego symbolem CHD jako roztwór ługujący stosowano wodę destylowaną zakwaszoną kwasem siarkowym do pH=1,8. W etapach ługowania "bakteryjnego" Coznaczanego symbolem B) stosowano ubogi roztwór ługujący (Cwalina i wsp. 1990), który zawierał siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,0g/dm³), kwaśny fosforan potasowy K_2HPO_4 (0,02g/dm³) oraz kwas siarkowy w ilości potrzebnej do uzyskania pH=1,8.

Badania przebiegu ekstrakcji metali z pirytów węglowych przeprowadzono w dwóch wariantach: jako ługowanie w reaktorze kamionkowym przedstawionym schematycznie na rysunku 1 oraz jako ługowanie w kopcu. Masa suchego materiału ługowanego wynosiła 20 kg (warstwa grubości 11cm), a objętość cyrkulującego płynu ługującego - 15 dm³, przy wydajności pompy perystaltycznej równej 5,2 dm³/h. Dla uniknięcia błędów w ocenie zawartości metali w płynach ługujących, wynikających ze strat wody, przeprowadzono wstępne zwilżenie materiału ługowanego wodą destylowaną (2,0 dm³) oraz uzupełniano ubytki spowodowane parowaniem przez dolewanie wody destylowanej do uprzednio zaznaczonego poziomu. Codziennie pobierano próbki 5 cm³ roztworu ługującego do analizy. W etapach ługowania bakteriijnego płyn ługujący szczepiono bakteriami *T. ferrooxidans* FP1-87 do uzyskania ich wyjściowej koncentracji rzędu 10⁷ komórek w 1cm³ roztworu, co wymagało wprowadzenia do roztworu ługującego objętości ok. 50cm³ hodowli zawierającej od 3·10⁸ do 4·10⁹ komórek w 1cm³. Hodowlę prowadzono w pożywce 9K wg Silvermana i Lundgrena (1959), naprzemiennie z dodatkiem lub bez dodatku sterylnych pirytów węglowych, w termostатовanej (30°C) wstrząsarce laboratoryjnej typ 317. Jako inoculum wykorzystywano hodowlę bez dodatku odpadów. Przy zastosowaniu takiej procedury do płynu ługującego wprowadzono maksymalnie ok. 450mg żelaza. Jego początkowe stężenie w roztworze wynosi więc zaledwie 0,03 g/dm³ i jest bez znaczenia dla przebiegu procesu (Lundgren i Malouf, 1983).

Prowadzono po dwa 10-dniowe ługowania chemiczne umożliwiające stabilizację kwasowości układu oraz po trzy etapy, także 10-dniowe, łu-

gowania bakteriynego. Każdy wariant realizowano w dwóch seriach. Pełny cykl ługowania wynosił 50 dni. W zależności od etapu eksperymentu - co 10 dni wymieniano sam płyn ługujący lub płyn ługujący z bakteriami. Ługowanie w kopcu prowadzono przy wykorzystaniu naczynia kamionkowego identycznego jak dolny zbiornik reaktora kamionkowego. W naczyniu tym usypywano z 20 kg pirytów węglowych kopiec (stożek) wysokości ok. 30 cm, który wstępnie zraszano wodą destylowaną dla zwilżenia, a następnie płynem ługującym (wyjściowa objętość 15 dm^3), w odstępach 12-godzinnych.



- 1 - statyw stalowy
- 2 - naczynie kamionkowe z perforowanym dnem
- 3 - płótno filtracyjne
- 4 - ługowane piryty węglowe
- 5 - roztwór ługujący z bakteriami
- 6 - pompa perystaltyczna
- 7 - przewody doprowadzające roztwór ługujący

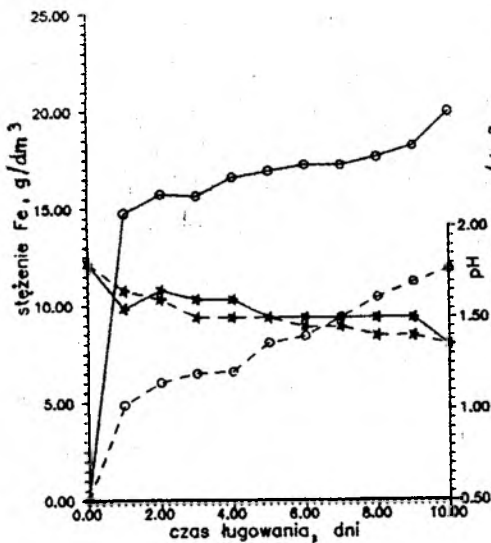
Rys.1. Schemat reaktora do procesów ługowania w dużej skali laboratoryjnej

Fig.1. Scheme of reactor for leaching processes in large laboratory scale

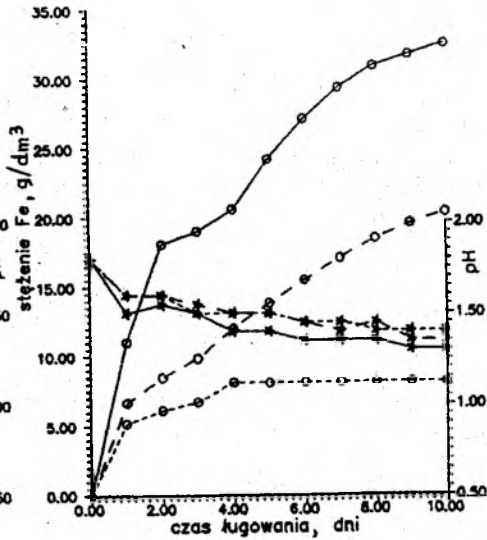
Analizę zawartości metali w roztworach ługujących wykonano przy użyciu spektrofotometru absorpcji atomowej typ AAS-3 firmy Carl Zeiss - Jena, natomiast pomiary pH wykonywano przy użyciu pH-metru typ N-517 firmy MERA-ELWRO z elektrodą kombinowaną.

3. Wyniki

Rezultaty badania przebiegu ługowania żelaza z pirytów węglowych w poszczególnych etapach procesu prowadzonego w reaktorze kamionkowym bez udziału bakterii (CH - chemicznego) lub z udziałem *T. ferrooxidans* FP1-87 (B - bakteriynego) przedstawiono na rysunkach odpowiednio 2 i 3 w postaci dynamiki zmian całkowitego stężenia jonów żelaza w roztworze ługującym oraz zmian jego kwasowości (pH).



Rys. 2. (Fig. 2)



Rys. 3. (Fig. 3)

Rys. 2 i 3. pH (✱) i stężenie żelaza (o) w płynie ługującym po etapach ługowania chemicznego (— 1CH; - - - 2CH; rys. 2) i bakteryjnego (— 1B; - - - 2B; - · - · - 3B; rys. 3).

Fig. 2 and 3. pH (✱) and iron concentration (o) in the leaching medium after the chemical leaching stages (— 1CH; - - - 2CH; fig. 2) and the bacterial ones (— 1B; - - - 2B; - · - · - 3B; fig. 3).

Wyniki badania efektywności ekstrakcji wybranych metali, tj. żelaza, kobaltu, magnezu, manganu, niklu, ołowiu, cynku, miedzi, cyny i molibdenu z testowanych odpadów w poszczególnych etapach ługowania chemicznego i bakteryjnego w reaktorze kamionkowym zamieszczono w tabeli 2. Efektywność wyługowania metali (%) obliczano przy uwzględnieniu objętości 15dm^3 roztworu ługującego. W rzeczywistości jest ona 1,13 razy większa, jednak dla celów praktycznych mogą być brane pod uwagę jedynie ilości metali znajdujące się w odciekającym roztworze ługującym.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badania wydajności chemicznego i bakteryjnego ługowania metali z testowanych odpadów, prowadzonego w kopcu. Porównanie sumarycznej efektywności wyługowania metali z pirytów węglowych IIa w procesach prowadzonych w reaktorze kamionkowym i w kopcu zawarto na rysunku 5.

Tabela 2. Wyługowanie metali z pirytów węglowych IIa w poszczególnych etapach ługowania chemicznego (CH) i bakteriynego (B) w reaktorze kamionkowym

Pierwiastek	Stężenie metalu w roztworze ługującym [mg/dm ³]				
	1CH	2CH	1B	2B	3B
magnez Mg	3698,0	2143,2	1137,7	1164,2	1476,2
żelazo Fe	19973,0	11874,7	32603,7	20385,7	8143,0
mangan Mn	178,1	63,8	47,1	11,5	43,0
miedź Cu	7,3	6,0	8,0	6,7	4,1
ołów Pb	42,7	43,7	40,6	42,7	30,5
kobalt Co	14,6	4,3	16,0	10,6	2,9
nikiel Ni	60,0	60,0	68,0	51,8	39,2
cynk Zn	7,3	10,1	8,1	7,6	6,5
cyna Sn	46,9	32,5	21,2	12,6	21,8
molibden Mo	3,0	2,1	2,7	1,8	1,2

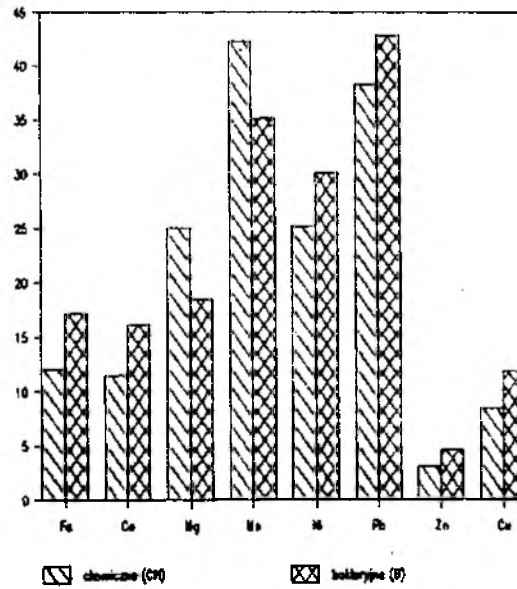
Pierwiastek	Efektywność wyługowania metalu [%]				
	1CH	2CH	1B	2B	3B
magnez Mg	17,2	10,0	5,3	5,4	6,9
żelazo Fe	10,1	6,0	16,5	10,3	4,1
mangan Mn	38,2	13,7	10,1	2,5	9,2
miedź Cu	5,5	4,5	6,0	5,0	3,1
ołów Pb	21,4	20,9	17,3	21,4	15,3
kobalt Co	11,0	3,2	12,0	8,0	2,2
nikiel Ni	15,0	15,0	17,0	12,9	9,8
cynk Zn	1,4	1,9	1,5	1,4	1,2

4. Omówienie wyników i dyskusja

W przeprowadzonych badaniach bakteriynego ługowania metali z pirytów węglowych w dużej skali laboratoryynnej wykorzystano rezultaty dotychczasowych doświadczeń w zakresie przebiegu procesu w małych układach laboratoryynnych (kolby Erlenmayera). Pierwszym etapem było przeprowadzenie stabilizacji kwasowości środowiska, dokonywane przy użyciu wody zakwaszonej kwasem siarkowym do pH=1,8 (Cwalina i wsp. 1990). Stwierdzono, że zwłaszcza w warunkach ługowania prowadzonego w zbiorniku kamionkowym już od pierwszego dnia następował intensywny proces ługowania chemicznego pod działaniem zakwaszonej wody (rys. 2). Proces kontynuowano jako pierwszy etap ługowania chemicznego (1CH), analizując zarówno zmiany stężenia żelaza w roztworze, jak i jego kwasowość (pH). Okazało się, że dalsze wyługowanie żelaza z pirytów węglowych przebiega już ze znacz-

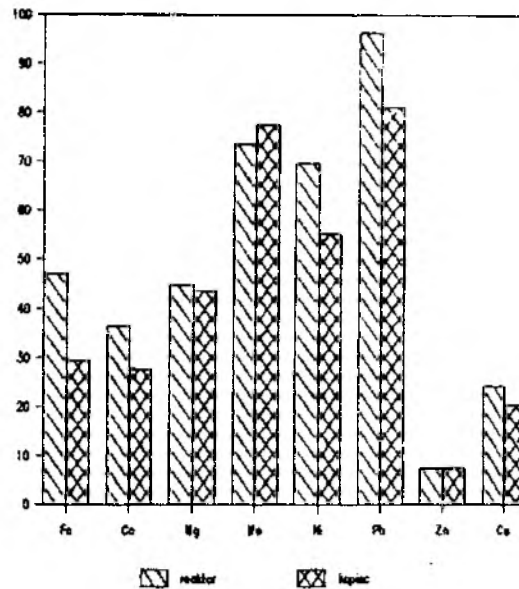
Rys. 4. Wydajność procesów chemicznego (CHD) i bakteriologicznego (B) ługowania metali z pirytów węglowych, prowadzonych w kopcach.

Fig. 4. Yield of the processes of chemical (CHD) and bacterial (B) heap leaching of metals from coal pyrites.



Rys. 5. Porównanie sumarycznej wydajności ekstrakcji metali po ługowaniu prowadzonym w reaktorze i w kopcach.

Fig. 5. Comparison of the total yield of extraction of metals after leaching carried out in the reactor and in the heap.



nie mniejszą szybkością, która praktycznie nie ulegała zmianie między 2 a 10 dniem trwania procesu. Po 10 dniach wymieniono roztwór ługujący na świeżą zakwaszoną wodę i kontynuowano proces jako drugi etap ługowania chemicznego (2CH-rys. 2). Już po pierwszym dniu stwierdzono wzrost stężenia żelaza w roztworze, jednak wydajność procesu była ok. trzykrotnie niższa od obserwowanej w I etapie. Między 1 i 2 dniem szybkość procesu spadła pięciokrotnie i nie ulegała zmianie do 10 dnia, kiedy to wymieniono płyn ługujący na świeży, tym razem zaszczepiony bakteriami *T. ferrooxidans* FPI-87. Etap ten określono jako I etap ługowania bakteriynego (1B-rys. 3). Bakterie w znacznym stopniu intensyfikowały proces ługowania, a wysoką ich aktywność obserwowano do 2 dnia trwania procesu. Po tym czasie szybkość ekstrakcji żelaza z pirytów węglowych malała, jednak i tak pozostawała większa od obserwowanej w takim samym przedziale czasowym podczas etapów ługowania chemicznego. Kolejne powtórzenia procedury wymiany płynu ługującego i bakterii powodowały każdorazowo wzrost szybkości procesu w jego początkowej fazie (1-2 dzień) i spadek w dalszych dniach jego trwania - aż do zupełnego zahamowania procesu w 4 dniu trzeciego etapu ługowania bakteriynego (tj. w 44 dniu trwania procesu). Taki wzrost szybkości ekstrakcji żelaza w początkowej fazie przebiegu kolejnych etapów ługowania (tak chemicznego, jak i bakteriynego) ciągle tego samego materiału jest intrygujący, gdyż świeże roztwory ługujące praktycznie nie zawierały żelaza. Nie wchodzi więc w grę intensyfikacja ługowania chemicznego. Z kolei przyczyną spadku szybkości procesu w kolejnych etapach ługowania nie może być jedynie postulowane często zmniejszenie się dostępności czynnika ługującego do powierzchni minerałów, ponieważ wymiana płynu ługującego powodowała za każdym razem wzrost szybkości procesu, a przecież między poszczególnymi etapami ługowania tego samego materiału w jego obrębie nie mogły zajść żadne zmiany sprzyjające intensyfikacji procesów degradacyjnych. Obserwowany wzrost szybkości ługowania pirytów węglowych w początkowej fazie każdego następnego etapu może być związany z możliwością łatwiejszego rozpuszczania się powstających soli w świeżych płynach ługujących. W miarę postępu procesu roztwory mogą ulegać nasyceniu, a nawet przesyleniu, co może hamować procesy roztwarzania materiału ługowanego. Warto odnotować, że we wszystkich analizowanych etapach następował jednakowy spadek pH roztworu ługującego: od wartości 1,8 do 1,4, niezależnie od ilości wyługowanego żelaza. Może to wskazywać na ustalenie się pewnych stanów równowagi, przy których układ staje się samobuforującym. Generalnie można stwierdzić, że procesy ługowania przebiegały z największą szybkością w czasie pierwszej doby trwania doświadczenia. W tym też czasie obserwowano największy spadek pH roztworu ługującego. Przeprowadzenie wymiany tak samego płynu ługującego jak i płynu wraz z bakteriami umożliwiło intensyfikację ługowa-

nia w czasie pierwszych dwóch dni od chwili zastosowania tej procedury. W kolejnych dniach szybkość procesu malała.

Analiza wydajności ekstrakcji wybranych metali (Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, Cu, Sn i Mo) w poszczególnych etapach ługowania prowadzonego w reaktorze kamionkowym (Tab. 2) sugeruje, że mogą istnieć conajmniej trzy możliwości przebiegu procesów uwalniania metali z pirytów węglowych: 1/ metal może uwalniać się z jednakową szybkością niezależnie od wprowadzenia świeżego roztworu (tak nie szczepionego jak i szczepionego bakteriami); 2/ efektywność wylugowania metalu może maleć w każdym następnym etapie; 3/ efektywność ługowania tak chemicznego jak i bakteryjnego może maleć w kolejnych etapach - chociaż przejście z zasilania roztworem sterylnym na roztwór szczepiony bakteriami prowadzi do wzrostu wydajności procesu. Powoduje to zróżnicowanie sumarycznej wydajności ekstrakcji poszczególnych metali po 50 dniach trwania procesu (chemicznego i bakteryjnego). W przypadku ługowania pirytów w reaktorze kamionkowym waha się ona w granicach od ok. 7% dla cynku do 90% dla ołowiu, natomiast ługowanie w kopcu zachodzi z wydajnością w granicach od 7% dla cynku do 80% dla manganu i ołowiu (Rys. 5). Przyczyn takiego zróżnicowania wydajności ługowania poszczególnych metali można upatrywać w formach ich występowania w materiale ługowanym. Przytoczone dane sugerują również, że procesy prowadzone z ciągłą cyrkulacją płynu ługującego (reaktor) umożliwiają uzyskanie większej wydajności ekstrakcji metali niż prowadzone w warunkach okresowego zraszania lub zalania materiału ługowanego (kopiec), co może być związane z lepszym natlenieniem układu. Obecność bakterii stymuluje przebieg procesu, co przejawia się 20-30%-owym wzrostem efektywności ługowania metali z badanych pirytów węglowych (Rys. 4).

W chwili obecnej trudno przesądzać o znaczeniu aplikacyjnym analizowanego procesu, jednak intensywny rozwój badań nad możliwością wykorzystania metod ekstrakcji cieczowej i wymiany jonowej, a także selektywnej akumulacji metali przez mikroorganizmy, do odzysku lub usuwania metali z bardzo rozcieńczonych roztworów (Urbański, 1979; Lundgren i Malouf, 1983) sugeruje możliwość praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników.

Praca finansowana z funduszków CPBP 03.08. oraz Śl.AM.

Literatura

- Andrews G., Darroch M., Hansson T., 1988. *Biotechnol. Bioeng.* 32: 813-820
Cwalina B., 1985. Analiza procesu biometalurgicznego wydzielania metali z pirytów węglowych. Praca doktorska. Politechnika Śl., Gliwice
Cwalina B., Zawada Z., 1988. *Prz. Gór.* 44(6): 10-15
Cwalina B., Dzierżewicz Z., 1989. *Prz. Gór.* 45(5): 20-24
Cwalina B., Farbiszevska T., 1989. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 21: 201-10
Cwalina B., Dzierżewicz Z., Naglik T., 1989. *Rudy Metale.* 34(5): 173-176
Cwalina B., Farbiszevska T., Dzierżewicz Z., 1990. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 22: 153-160
Dugan P.R., 1986. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* No 16: 185-203

- Dugan P.R., Apel W.A., 1978. W: Murr L.E., Torma A.E., Brierley J.A. (eds) Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. Acad. Press, New York: 223-250
- Girczys J., Nowak Z., Romańczyk E., 1988. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. 20: 37-46
- Hycnar J., 1985. Gospodarka Paliwami i Energia. 1: 1-3
- Karavaiko G.I., 1985. Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores. Torma A.E. (ed) UNEP, Moscow
- Karawajko G.I., Kuzniecowa S.I., Gołomzik A.E., 1972. Rol mikroorganizmów w wyszczelnianiu metali z rud. Nauka, Moskwa
- Kargi F., 1984. W: Mizrahi A., van Wezel A.L., (eds) Advances in Biotechnological Processes 3. Alan R. Liss, Inc., New York: 241-272
- Lundgren D.G., Malouf E.E., 1983. W: Mizrahi A., van Wezel A.L., (eds) Advances in Biotechnological Processes 1. Alan R. Liss, Inc., New York: 223-249
- Lundgren D.G., Silver M., 1980. Ann. Rev. Microbiol. 34: 263-283
- Mazanek Cz., Ziółek B., Szklarski W., Bogacz A., Gospoś J., Chamer R., Byszyński L., Hycnar J., Pietras Z., 1979. Sposób odzyskiwania metali kolorowych z żużli hutnictwa miedzi. Patent PRL Nr 88217. Int.Cl. C22B 7/04: 1-3
- Silverman M.P., Lundgren D.G., 1959. J. Bacteriol. 77: 642-647
- Srivastava R.D., Campbell I.M., Blaustein B.D., 1989. Chemical Engineering Progress: 45-53
- Urbański T., 1979. Rudy Metale. 24(9): 442-448

Abstract

Cwalina B., Nogał P., Gołek A., Bułaś L., 1991. Bioextraction of metals from coal pyrites in large laboratory scale. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 24: 95-104 (polish text).

The efficiency of chemical and bacterial extraction of metals from coal pyrites was investigated on a large laboratory scale at a continuous circulation of the leaching medium (reactor) or periodical sprinkling of the material leached (heap). A larger yield of the leaching of metals was observed during processes carried out in the reactor. The efficiency of extraction was not very different from that obtained in a small laboratory scale at optimal conditions. The presence of bacteria *T. ferrooxidans* FP1-87 caused 20-30% increase in the yield of leaching.

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Цвалина, П. Ногая, А. Голэк, Л. Булашь, 1991. Биокстракция металлов из угольных пиритов в великом лабораторном масштабе. Физикохимические вопросы обогащения. 24: 95-104.

Исследовано эффективность химической и бактериальной экстракции металлов из угольных пиритов в великом лабораторном масштабе, в условиях непрерывной циркуляции выщелачивающего раствора (в реакторе) и периодического орошения выщелачиваемого материала (в холме). Удостоверено, что анализированные процессы проходят более производительнее в реакторе чем в холме, а их эффективность не отличается от получаемой в малом лабораторном масштабе, в оптимальных условиях. Присутствие бактерий *T. ferrooxidans* FP1-87 вызывает 20-30% повышение производительности выщелачивания.

Peter BALAZ*

Daniel KUPKA*

Jaroslav BRANCIN**

Tomas HAVLIK***

Milan SKROBIAN***

BACTERIAL LEACHING OF THE MECHANICALLY ACTIVATED PYRITE

The interaction of *Thiobacillus ferrooxidans* with mechanically activated pyrite was studied. Mechanical activation produces changes in specific surface area as well as in crystallographic order of the mineral. The evoked changes have influence on the course of bacterial leaching and confirm importance of solid state properties of minerals in biohydrometallurgical operations.

Introduction

In the presence of thiobacteria - some oxidation processes take place in deposits of sulphidic ores accessible to oxygen. In these processes, the sulphidic forms of metals undergo a transformation into water-soluble form and are leached from the ores [1,2]. The water circulating in these oxidation zones contains rather great amounts of sulfuric acid and metal sulfates among which ferric sulfate [3] is the most aggressive with respect to sulphides. Its reaction with sulphides can be described by the following equation:



Pyrite belongs among frequent accessory minerals of nonferrous metal deposits. This mineral was known as early as in the age of ancient Greece [4]. In Middle ages it was used till 19th century for producing sulfuric acid. At present, sulfuric acid and pyrite is exploited mainly because of its frequent association with gold. Flotation is used for preparing the pyrite concentrate which is ground and gold is obtained by cyanidation.

*Mining Institute, Slovak Academy of Sciences, Košice, ČSFR

**Institute of Experimental Metallurgy, Slovak Academy of Sciences, Košice, ČSFR

***Dept. of Non-ferrous Metallurgy, Technical University, Košice, ČSFR

2. Bacterial leaching

In accordance with eqn. (3), the reaction of pyrite with bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* involves the transfer of the Fe^{2+} ions into solution and the decrease in pH-value of the leach.

The plot in Fig. 4 expresses the dependence of iron concentration C_{Fe} on the time of bacterial leaching t_{BL} for the pyrite mechanically activated for different periods of time. It results from these plots that the bacterial decomposition of pyrite is accelerated for the times of mechanical activation t_{PM} equal to 450, 900 and 1 800 s.

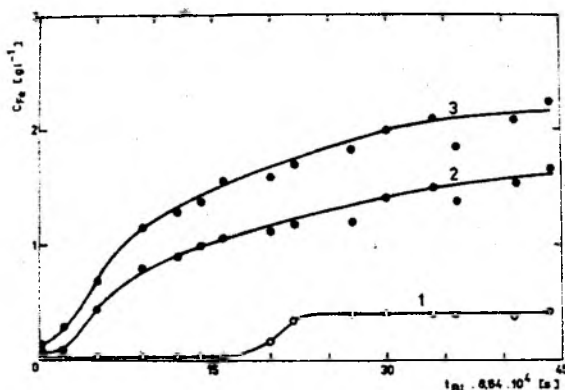


Fig. 4. The dependence of iron concentration C_{Fe} on the time of bacterial leaching t_{BL} .

Grinding time t_{G} : 450 s, 900 s, 1 800 s.

These curves exhibit a character analogous to that of the growth curve of bacteria while the maximum rate of bacterial leaching in that t_{PM} interval increases and the values of t_{INFL} shift to lower values (Fig. 5). It ensues from this figure that the process of bacterial leaching is retarded provided the specific surface of samples $S_{\text{A}} > 0.5 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ (it corresponds to $t_{\text{PM}} > 1\ 800 \text{ s}$) which is also confined by the course of the values of v_{max} and t_{INFL} . In this region, small pH - values of the leach varying at about pH 1.5 can also be observed (Fig. 6, curve 1). It is stated in literature that the pH-value optimum for the mentioned kind of bacteria is in the region pH 2.0 - 3.0 [12]. It results from the course of the values of iron concentration in the leach (Fig. 6, curve 2) that the process of leaching practically comes to a standstill.

The retardation of bacterial oxidation can be explained from the view-point of the mechanism of leaching (eqn. 2 - 5) as well as from the view-point of the violation of pyrite structure produced by mechanical activation.

A coating of elemental sulphur on the surface of fine pyrite particles arises in the course of bacterial chemical oxidation (eqn. 4) and simultaneously pH decreases mainly because of reaction (5). The high concentration of sulfuric acid has inhibiting influence on the oxidizing ability of bacteria. The equilibrium in reaction (5) shifts to the left under these conditions owing to which the reaction is retarded.

The disordering of pyrite structure increases on account of mechanical activation. Besides the increase in overall surface, new boundaries and cracks which are accompanied by the formation of lattice defects and imperfections on a submicroscopic scale come into existence. According to Shewmon [13] diffusion of sulfur atoms through pure crystal line solids is usually of the order $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ while diffusivities along dislocations and grain boundaries are of the order $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. From the energetic point of view a sufficient supply of sulfur on these spots produces increased metabolic activity of bacteria which manifests

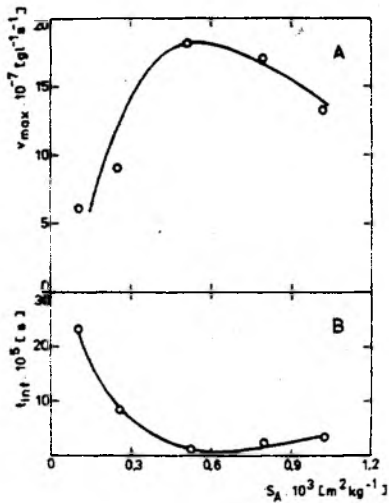


Fig. 5. Changes in maximum rate of bacterial leaching v_{\max} (A) and value of t_{inf} (B) with the specific surface area S_A of pyrite samples

Results and discussion

1. Changes in surface and amorphization of pyrite structure

The mechanical activation of pyrite gives rise to significant changes in specific surface S_A and amorphisation of structure A of this mineral (Fig. 1). The increase in quantity A is monotonous (curve 2) and lessens with grinding time t_{PM} . The course of S_A (Fig. 1) exhibits sigmoid character. The sensitivity of these quantities to grinding time is expressed by the ratio S_A/t_{PM} or A/t_{PM} in Fig. 2. The maximum on curve 1 indicates

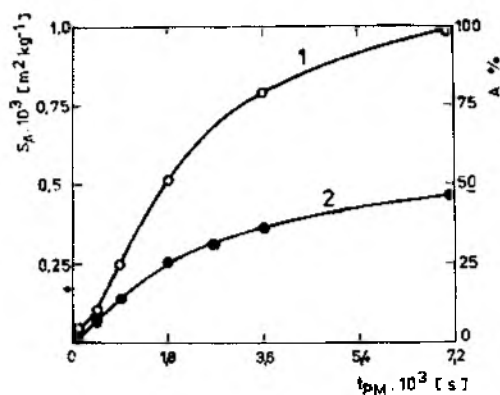


Fig. 1.

The influence of grinding time t_{PM} of pyrite on the specific surface area S_A (1) and amorphisation A (2)

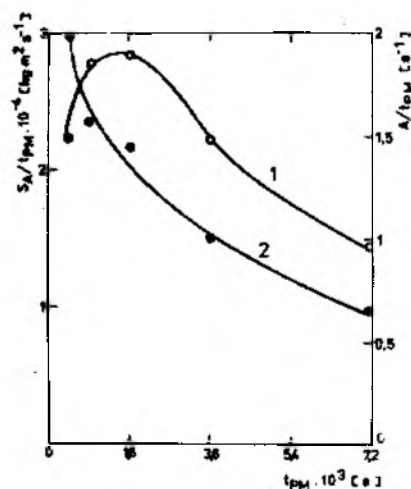


Fig. 2.

Changes in ratio S_A/t_{PM} (1) and A/t_{PM} (2) with grinding time t_{PM}

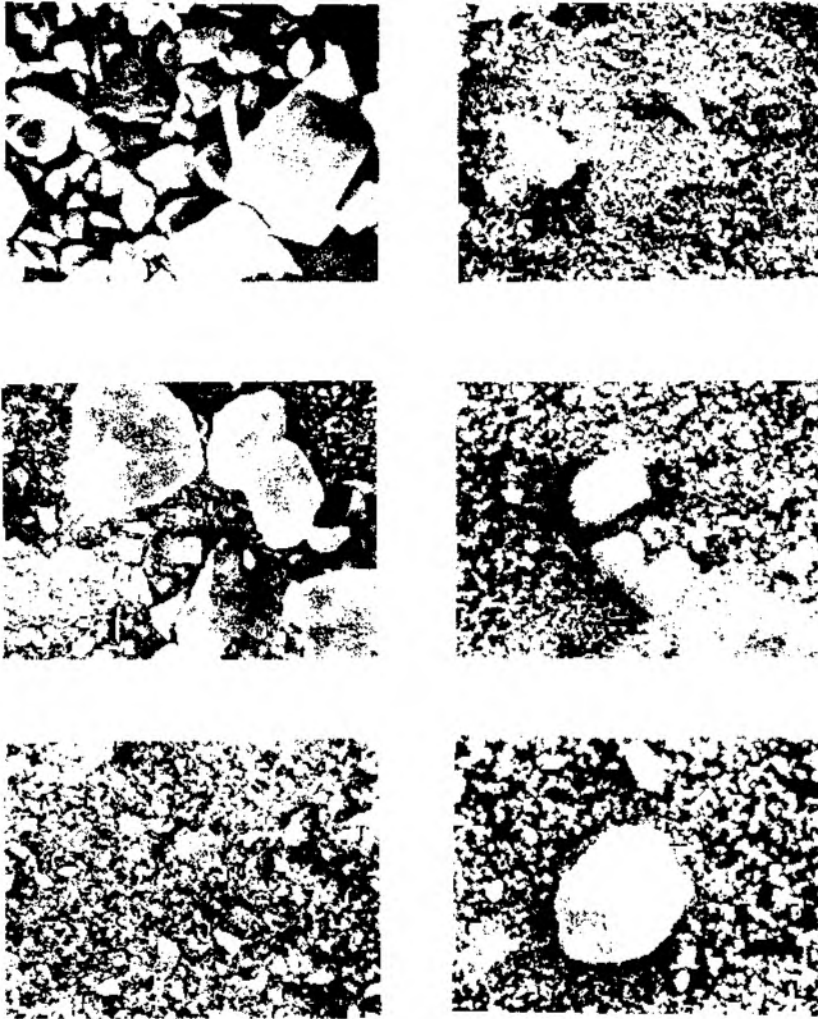


Fig.3. Scanning electron micrographs of pyrite:

A non ground sample (1000-40 μ m), B-F grinding time,

t_G : B - 450 s, C - 900 s, D - 1 800 s, E - 3 800 s,

F - 7 200 s

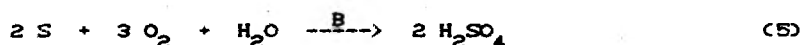
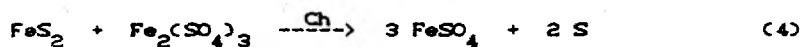
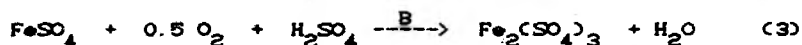
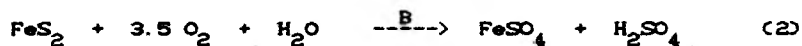
that the maximum increase in specific surface is reached in the region $t_{PM} = 450 - 900$ s. The decrease in quantity S_A/t_{PM} at higher values of t_{PM} is a consequence of agglomeration of the ground particles and is documented by SEM pictures in Fig. 3.

In ore deposits gold occurs dispersed in cracks and deformations of the lattice of pyrite. Its isolation necessitates violation of the crystalline lattice owing to which the gold becomes accessible to leaching agent.

The aim of this study has been to point out the possibility of attacking the lattice of pyrite by the effect of bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* and simultaneously to use our present knowledge of the influence of mechanical activation on the violation of structure and on the rate of leaching of sulphides [5-8].

Chemism of leaching

The products of bacterial oxidation of pyrite are sulfuric acid and ferric sulfate. The overall course of decomposition may be described in agreement with literature [9] as follows:



(B - bacterial leaching, Ch - chemical leaching)

Besides the direct oxidation of pyrite by the bacteria adsorbed on the surface of this mineral (eqn. 2) a bacterial regeneration of the Fe^{3+} ions also takes place in the solution (eqn. 3). The generated ferric sulfate is a strong oxidation agent which leaches the pyrite according to eqn. 4. The formed elemental sulfur is bacterially oxidized according to eqn. 5.

Materials and methods

The pyrite found in the locality Smolnik (East Slovakia) containing 50.90 % Fe and 43.88 % S was used for investigation. The accompanying mineral was quartz.

Mechanical activations: The samples were activated by grinding in a ball mill Pulverisette 4 (Fritsch, FRG). The weighed amounts of sample were equal to 15 g, the input granularity being 1 000 - 40 μm . Material of grinding chamber and balls : agate; volume of grinding chamber: 350 ml;

grinding medium: benzene (100 mL); filling of grinding chamber: 25 balls $\phi = 5$ mm and two balls $\phi = 25$ mm; relative acceleration of the mill: $b/g = 10.3$; grinding time = 450 - 7 200 s.

Specific surface: S_A was determined from the adsorption of benzene vapour by the BET method [10].

Amorphization of structure: A was calculated from the content of crystalline phase X by using formula

$$A = 100 - X \quad (6)$$

where the value of X was estimated from the ratio of relative intensities of the peaks of a mechanically activated (210) FeS_2 sample and of the standard (granularity $-40 \mu m$). The measurement was performed by the method of X-ray diffractometry on an instrument DRON 2,0 (USSR) under these conditions: Fe - anode ($U=25$ kV, $I = 10$ mA), counting tube shift $2^\circ/\text{min}$, paper speed 40 mm/min, sensitivity 4 000 impulses/s, slits 1 and 0.5.

Bacterial leaching: A culture *Thiobacillus ferrooxidans* isolated from the mine water in the locality Smolnik was used as leaching medium. The leaching was carried out at $30^\circ C$ by using spherical 250 mL flasks put in a laboratory rotating shaker (type ELPAN, Poland), the amplitude and frequency of rotation being 5 mm/s and 2 revolutions/s. The liquid phase consisted of the nutritive medium ΘK [11] (90 mL) adjusted to pH 2.5 without iron and of inoculum (10 mL) - bacterial suspension grown in the complete medium containing iron.

Chemical analysis and evaluation of results: The concentration of iron in the leach was determined on an instrument Spectr. AA-30 (Varian, Australia) by using the AAS method. The pH-value of the sampled leach was also measured.

The dependence of iron concentration in the leach C_{BL} on the time of bacterial leaching t_{BL} was evaluated by using the following regression equation

$$C_{Fe} = p_1 \left(1 - e^{-p_2 t^{p_3}} \right) \quad (7)$$

where p_1 , p_2 and p_3 are parameters. The maximum rate of leaching v_{max} was ascertained from the first derivate of function (7) in its point of inflection t_{inf} .

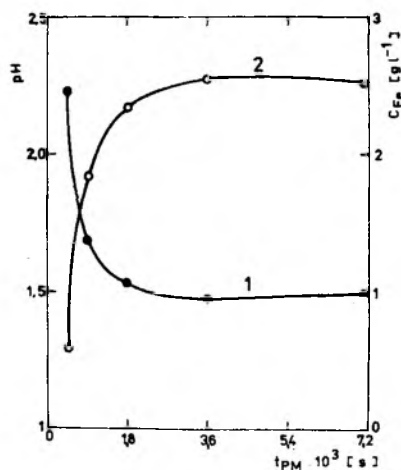


Fig. 6. Changes in pH value (1) and iron concentration C_{Fe} (2) with the grinding time t_{PM} after 14 days of bacterial leaching

itself by pitting on the surface of pyrite [14]. Such explanation is of good use for the samples mechanically activated not longer than 1 800 s. In this case, the rate of bacterial leaching increases with grinding time (Fig. 5). At higher time of activation ($t_{PM} > 1 800$ s), the favourable effect of defects is suppressed by reassemblage of the particles of pyrite which form agglomerates (Fig. 3). Though the specific surface and the amorphization of structure do not decrease (Fig. 1), the accessibility of defect spots for bacteria is worse. For this reason, the metabolic activity of bacteria is smaller which manifests itself by a decrease in the rate of leaching.

Conclusions

1. Mechanical activation produces changes in specific surface as well as in crystallographic order of pyrite
2. The surface - structural changes have influences on the oxidation of pyrite by bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. It results from the course of bacterial leaching that this process may be divided in two stages:
 - a) if the time of mechanical activation is shorter than 1 800 sec, the surface - structural changes in mineral have positive influence on the rate of bacterial leaching
 - b) if the time of mechanical activation exceeds 1 800 s, the bacterial leaching is reduced, probably as a consequence of agglomerate

formation, in spite of further increase in specific surface and in disordering of the structure of pyrite.

References

1. Karavajko G.I., Grudev S.N., *Biotechnologia metallov, istorija, zadaci i tendencii razvitiya*. In: *Biotechnologija metallov* (G.J. Karavajko, S.N. Grudev Eds.), Moskva, 1985, p.7
2. Polkin S.I., Adamov E.V., Panin V.V., *Technologia bakterialnogo vyscelacivaniya cvetnyh i redkych metallov*, Nedra, Moskva 1982
3. Dutrizac J.E., McDonald R.J.C., *Minerals Sci. Engn.*, 6 (1974) 59
4. Dioscorides, *De Materia Medica* 75 A.D. (Cited in R.T.Lowson, *Chem. Rev.* 82 (1982) 461)
5. Balaz P., Kupka D., Kusnierova M., Luptakova A., Pastirikova E., Spaldon F., The effect of mechanical activation of arsenopyrite on the biological and chemical extraction of arsenic, In: *Proc. Intern. Symp. TATARAMAN '88* (K.Tkacova Ed.), Vysoke Tatry 1988, p. 68
6. Tkacova K., Balaz P., *Hydrometallurgy* 21 (1988) 103
7. Balaz P., Huhn H.J., Tkačova K., Heegn H., *Erzmetall* 41 (1988) 325
8. Balaz P., Tkacova K., Misura B., Paholic G., Briancin J., Mechanical pre-activation of complex - sulphide ores as a means of enhancing their leaching, In: *Proc. Intern. Conf. "Extraction Metallurgy '89* (D.S. Fleet Ed.), *Inst. Min. Metall*, London 1979, p.751
9. Berry V.K., Murr L.E., Direct observation of bacteria and quantitative studies of their catalytic role in the leaching of low grade copper bearing waste. In: *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, (L.E.Murr, A.E.Torma, J.A.Brierley, Eds.), Academic Press, New York 1978, p.103
10. Brunbauer S., Emmet P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
11. Silverman M.P., Lundgren D.C., *J. Bacteriol.* 71 (1959) 642
12. Pivovarovova T.A., Golovaceva R.S., *Citologia, fyziologia i biochimija mikroorganizmov važnyh dlja gidrometallurgiji*. In: *Ref. 1*, p. 29
13. Shewmon P.G., *Diffusion in Solids*, Mc Graw Hill, New York 1963
14. Andrews G.F., Maczuga J., *Biotechnology Bioengineering Symp. Ser. 12* (1982) 337

Streszczenie

Balaz P., Kupka D., Briancin J., Havlik T., Skrobian M., 1991, Bakteryjne ługowanie pirytu aktywowanego mechanicznie. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*; 24, 105-113.
Opisano wpływ powierzchni i struktury pirytu na ługowanie *Thiobacillus ferrooxidans*

Tomasz CHMIELEWSKI*
David H. BIRLINGMAIR**
James L. POLLARD**

THE INFLUENCE OF SODIUM DITHIONITE ON FLOTATION OF PYRITE AND COAL WITH DIESEL FUEL

The effect of sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) - a reducing agent - was investigated on microflotation of pyrite and two american coals of different hydrophobicity (Lower Kittanning and Upper Freeport) with diesel fuel as a collector. It was shown that both collectorless and diesel fuel flotation of hydrophobic, sulphurized pyrite as well as diesel fuel flotation of untreated pyrite essentially decreased in the presence of sodium dithionite in the flotation pulp. Flotation tests performed with 1.40 float and 1.80 sink fractions of examined coals indicated the improvement in flotation recovery of 1.40 float fraction and decrease in recovery of 1.80 sink fraction for relatively more hydrophobic, Upper Freeport coal. There was no influence observed of reducing agent on the floatability of both gravity fractions for hydrophilic, Lower Kittanning coal.

INTRODUCTION

The separation of coal and pyrite by froth flotation has been a difficult problem for a long time (Wheelock, Markuszewski, 1984). The rejection of pyritic sulphur and ash forming minerals from run of mine coal, prior to the combustion or another technological destination, appeared to be one of the most important tasks, mainly due to its environmental meaning.

Flotation is the most effective methods of separation of carbonaceous and mineral matters of coal. In order to enhance the selectivity of flotation different pretreatment methods can be used which increase the hydrophobicity of coal and decrease the hydrophobicity of the mineral fraction (Capes et al., 1973; Arnold and Aplan, 1990). The application of reducing agents seems to be one of the most promising ways improving the separation of coal organic matter and

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

** Ames Laboratory, Iowa State University, AMES, IA 50011, USA.

mineral matter, including pyrite. The influence of sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), a reducing agent, on grinding and subsequent beneficiation of different coals was studied by Birlingmair and co-workers (Birlingmair et al., 1988, 1989). They showed that dithionite improves flotation recovery of coal. The observed advantageous influence of dithionite on the separation of combustible, organic coal fraction and the ash forming minerals was explained as the result of reduction process taking place on the mineral and coal surfaces. They postulated that the improved separation resulted from the increase in floatability of coal fraction and the decrease in floatability of pyrite and ash forming minerals.

The purpose of this work is the examination of influence of sodium dithionite - a reducing agent on the beneficiation of coal by flotation. Model microflotation experiments in modified Hallimond tube were performed for pyrite and two coals of different hydrophobicity: Lower Kittanning (relatively hydrophilic coal) and Upper Freeport (relatively hydrophobic coal). Diesel fuel, commonly used in coal flotation practice, has been applied as a flotation collector.

EXPERIMENTAL

Materials

Sulphurized mineral pyrite (Huanzala, Peru) which was treated with aqueous sodium sulphide and then oxidized to create the hydrophobic layer of elemental sulphur (Drzymała et al., 1990) was used in microflotation experiments. To avoid the mechanical carry-over of pyrite, greater than $61 \mu\text{m}$ pyrite particle were used in the flotation tests. The maximum size of entrained pyrite particles (D_{max}) was calculated from the flotometric equation: $D_{\text{max}}^M < L^M / (\rho_p - \rho_v)$. For our Hallimond tube the L^M value is equal to $0.029 \cdot 0.007 \text{ g/cm}^2$ (Drzymała et al., 1990). ρ_p and ρ_v are the particle density and water density, respectively. The size fraction of $+250-350 \mu\text{m}$ was selected for experiments.

Two american coals: Lower Kittanning coal and Upper Freeport coal were used in the microflotation tests. The coals were selected due to their different hydrophobicity. The Upper Freeport coal is known as a more hydrophobic than the Lower Kittanning coal (Birlingmair et al., 1988, 1989).

The samples were crushed, ground, and then, desired particle size fractions were separated by means of dry screening. Coal samples were subsequently separated by means of Certigrav into two specific gravity fractions: 1.40 float and 1.80 sink, dried at 85°C and stored in sealed jars. To minimize the mechanical carryover of particles during

flotation, the particle sizes used for flotation tests were: +600-850 μm for 1.40 float fraction and +150-250 μm for 1.80 sink fraction. The ash and sulphur content for particular specific gravity fractions are given in Table 1.

Table 1.

Moisture free ash and sulphur contents for 1.40 float and 1.80 sink coal fractions for Upper Freeport and Lower Kittanning coals.

UPPER FREEPORT COAL

GRAVITY FRACTION	ASH, %	SULPHUR, %
1.40 float	5.81	1.15
1.80 sink	75.50	5.93

LOWER KITTANNING COAL

GRAVITY FRACTION	ASH, %	SULPHUR, %
1.40 float	6.18	1.76
1.80 sink	75.11	6.87

According to the data given in Table 1, the 1.40 float fractions are predominantly represented by organic matter, whereas 1.80 sink fractions are predominantly represented by pyrite and ash forming minerals.

Microflotation experiments.

Microflotations were conducted in the multi-bubble Hallimond tube equipped with a calibrated receiver enabling continuous measuring of the recovery of floating particles in the course of an experiment. A one gram sample of either coal or sulphurized pyrite was placed in the base of the Hallimond tube and conditioned for 5 minutes in 50 ml of distilled water and a proper amount of diesel fuel collector was introduced to the flotation cell in the form of previously prepared oil/water emulsion. After conditioning, water was added to attain 150 ml of mixture.

Flotation was initiated using nitrogen at a flow rate of 30 ml/min. Both the nitrogen flow rate and the stirring speed were kept constant in all flotation tests. Microflotation tests were conducted either at natural pH and redox potential or at the potential created by sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) introduced into the flotation slurry as a reducing agent. The redox potential measured by means of platinum electrode in the Hallimond tube was -0.51 V (SCE) for $2 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, whereas the potential of pyrite electrode was within the range from -0.44 to -0.47 V (SCE) for the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ concentration ranging from 5×10^{-4} to $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ (Chmielewski, 1990). While sodium dithionite was applied, the Hallimond tube was kept closed to the atmosphere to avoid the oxidation of

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Sodium sulphate (Na_2SO_4) was also used in some tests to maintain a constant ionic strength when results were compared to those observed in the presence of the reducing agent.

RESULTS AND DISCUSSION

Pyrite.

The pyrite fraction of +250-300 μm used in experiments presented in Fig.1 was non-floatable during collectorless flotation, while a very efficient collectorless flotation and flotation with diesel fuel collector was induced when pyrite particles were sulphurized, that is

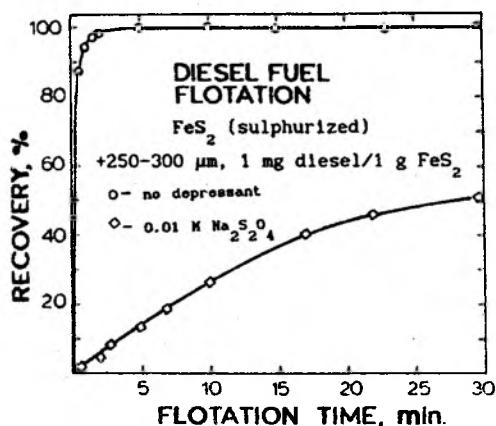
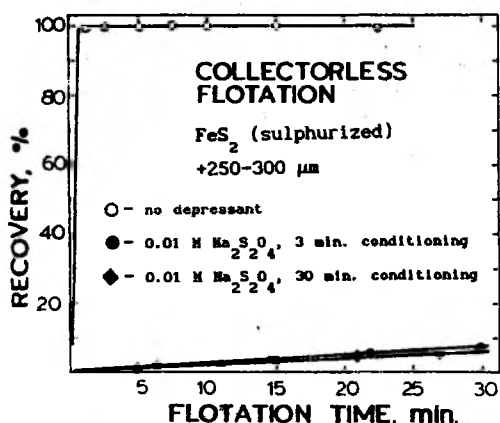


Fig.1. The effect of sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) on the collectorless and diesel fuel flotation of sulphurized pyrite.

coated with thin layer of elemental sulphur. The sulphurization leads to the formation of thin, hydrophobic layer of elemental sulphur in the heterogenic, electrochemical reaction of oxidation of H_2S or HS^- by oxygen on the pyrite surface (Hamilton and Woods, 1981, 1984; Heyes and Trahar, 1984; Walker and Walters, 1986)

The flotation of such pyrite appeared to be very effective (Fig.1). However, when sulphurized, hydrophobic pyrite particles were conditioned in the solution of reducing agent - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - we subsequently observed very pronounced decrease in pyrite recovery. According to Fig.1, 5 min. conditioning of sulphurized pyrite with 0.01 M aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and subsequent flotation with diesel fuel (1 mg/g FeS_2) reduce significantly pyrite recovery. Such behavior of pyrite being in contact with aqueous sodium dithionite can be explained on the basis of electrochemical properties of

pyrite. Pyrite electrodes exhibits very low potential in sodium dithionite solutions (Chmielewski, 1990) which corresponds to the reduction of pyrite oxidation products and cathodic decomposition of pyrite itself (Heyes and Trahar, 1984; Hamilton and Woods, 1981). Therefore, we also expect that conditioning of sulphur-coated, hydrophobic pyrite particles in dithionite containing slurries leads to the cathodic reduction of elemental sulphur layer. This results in decrease of pyrite hydrophobicity as well as in collector adsorption on pyrite surface. Consequently, the observed flotation of pyrite became very poor. The depressing effect of sodium dithionite was also confirmed in flotation of untreated pyrite with diesel fuel within the wide range of the collector concentration (0.04 - 50 mg/g FeS_2) (Fig. 2). An evident decrease in recovery of pyrite was observed both after 10 minutes and after 30 minutes flotation.

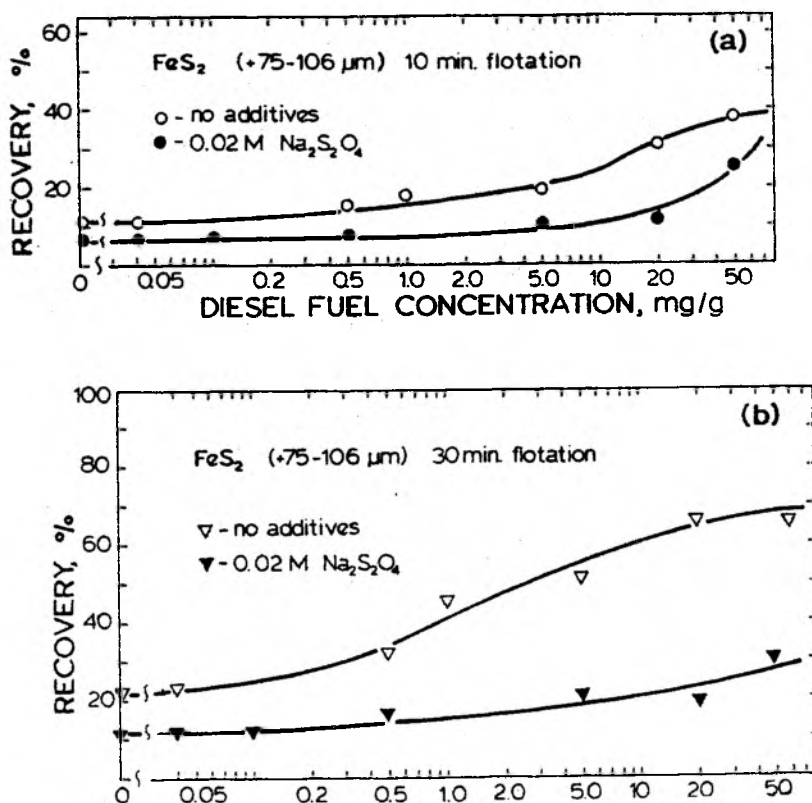


Fig. 2. The effect of sodium dithionite on the diesel fuel flotation of untreated pyrite after 10 (a) and 30 (b) minutes of flotation.

Lower Kittanning coal.

A significant increase in flotation of Lower Kittanning 1.40 float fraction was observed (Fig.3) when concentration of the collector exceeded 0.1 mg/g of coal. The flotation experiments performed in the presence of either 0.02 M sodium sulphate or 0.02 M sodium dithionite indicated a negligible effect of these additives on the flotation results. Microflotations of the Lower Kittanning 1.80 sink fraction (Fig.3) exhibited an increase in the recovery when sodium sulphate was introduced to the flotation slurry. This increase could be most likely a result of increasing ionic strength (salt effect). When sodium dithionite - a reducing agent - was introduced, the recovery decreased in comparison to that in the presence of sodium sulphate of the same ionic strength. Basing on the results observed for Lower Kittanning coal, we could not expect a substantial improvement of selectivity of diesel fuel flotation of organic and mineral fractions by application $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a reagent which lowers redox potential during flotation.

A comparison of the flotation results for both coal gravity fractions at different diesel concentrations (Fig.3) indicates the possibility of selective separation of coal and pyrite with ash forming

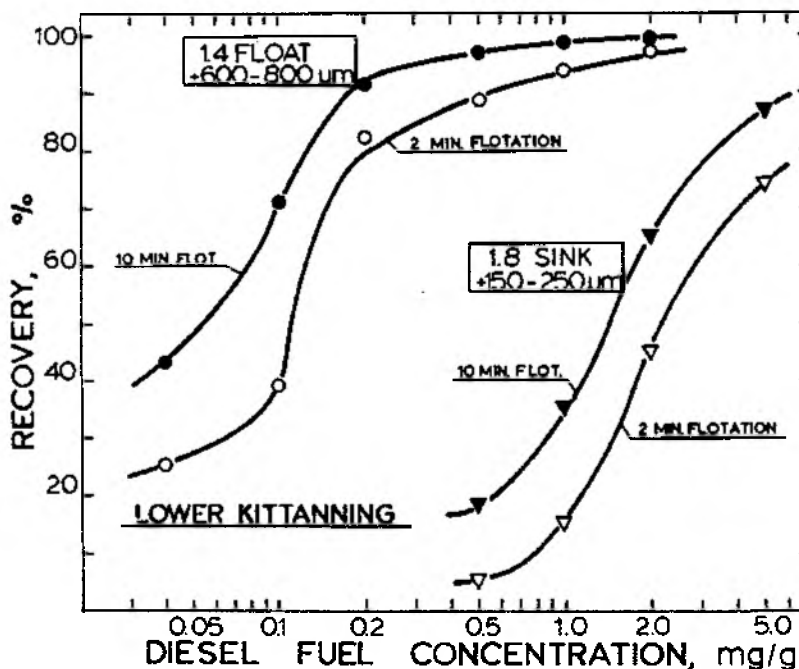


Fig. 3.

Comparison of floatabilities of 1.40 float and 1.80 sink fractions of Lower Kittanning coal with diesel fuel of different concentrations.

minerals, when the concentration of the collector is kept in the range of 0.2 - 0.5 mg/g of coal, i.e. at maximum floatability of the carbonaceous matter and minimum floatability of the mineral fraction. Therefore, the application of suitable concentration of diesel fuel collector, rather than the presence of reducing agent, enhances selective separation of mineral and organic fractions of the Lower Kittanning coal.

Upper Freeport coal.

The recovery vs. collector concentration plots, given in Fig. 4, confirm a better floatability of Upper Freeport coal than that of Lower Kittanning coal. Very efficient flotation of 1.40 float fraction was already observed at diesel fuel concentration of 0.1 mg/g of coal. In contrast to the Lower Kittanning coal (Fig. 3), the separation of the ash-forming minerals from coal was non-selective at all fuel oil concentrations tested (Fig. 4). At the collector concentration of 0.5 mg/g coal, both fractions of Upper Freeport coal were observed to float very effectively.

Microflotation test with diesel fuel collector performed in 0.02 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aqueous solution (not shown here) indicated some beneficial

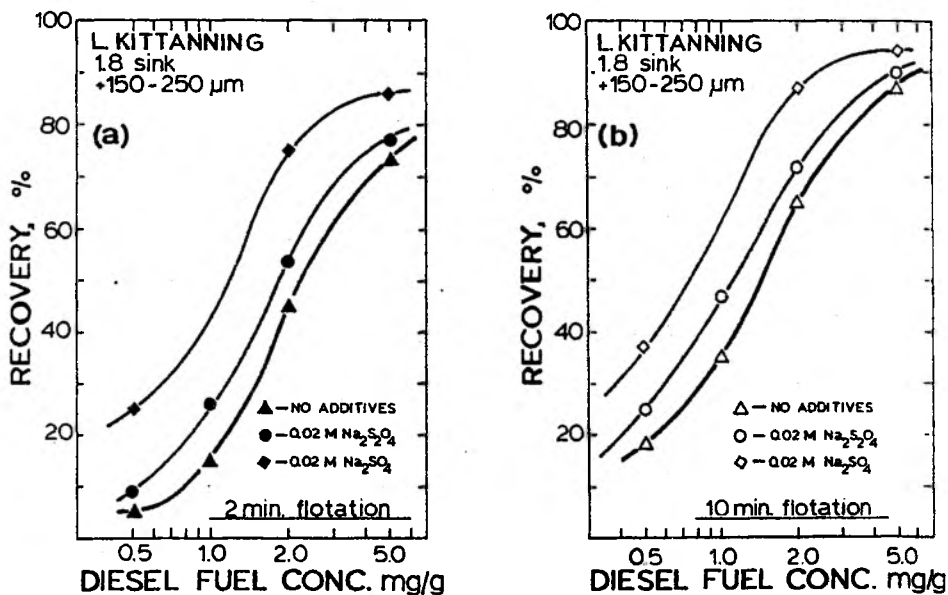


Fig. 4. Recovery - diesel fuel concentration plot for 1.80 sink fraction of Lower Kittanning coal after 2 minutes (a) and after 10 minutes (b) of flotation.

effect of dithionite on the flotation recovery of 1.40 float fraction. Flotation of the 1.80 sink fraction (Fig.6) decreases only when sodium dithionite is introduced to the flotation cell. Therefore, one can expect a significant improvement in selectivity of separation of pyrite and ash forming minerals from coal if sodium dithionite is added in flotation of the Upper Freeport coal. Fig.5 in the form of the recovery - collector concentration relationships shows that such an improvement could not be observed without the dithionite.

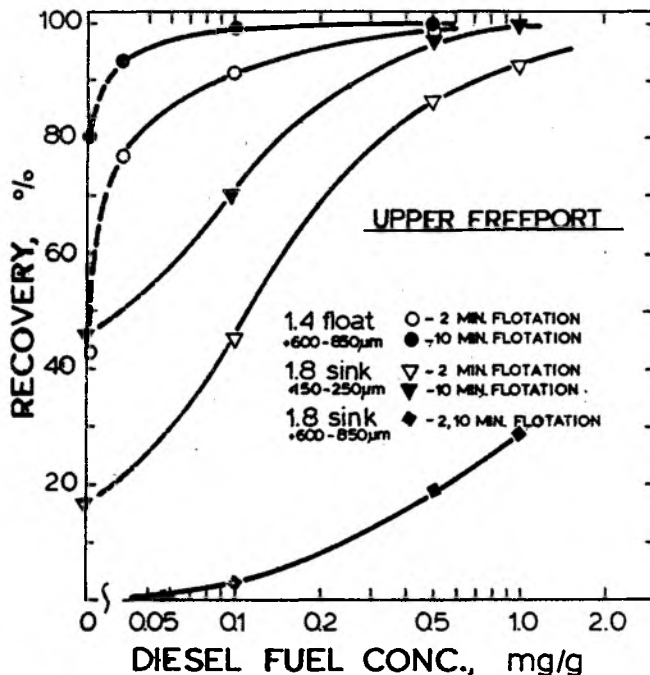


Fig.5.

Comparison of floatabilities of 1.40 float and 1.80 sink fractions of Upper Freeport coal with diesel fuel of different concentrations.

CONCLUSIONS

Sodium dithionite is a very effective depressing agent in flotation of pyrite. The depressing action of the additive was evident both in the collectorless flotation of hydrophobic, sulphurized pyrite, and flotation of untreated pyrite with diesel fuel. We postulate that the essential depression of sulphurized pyrite, when sodium dithionite was added to the slurry, results from electrochemical reduction of hydrophobic sulphur on the pyrite surface. Dithionite is an effective depressant of hydrophobic pyrite particles and its advantageous influence can be utilized in improving the selectivity of

separation of pyrite from coal by flotation. In the case of coal the promoting role of the reducing agent is not univocal and requires separate tests for each type of material.

Microflotation experiments with the organic (1.40 float) and mineral (1.80 sink) fractions of Lower Kittanning and Upper Freeport coals with diesel fuel as the collector showed that the selectivity of separation can be influenced either by the application of an appropriate concentration of the collector (Lower Kittanning coal) or by the introduction of sodium dithionite (Upper Freeport coal). A selective removal of pyrite and ash forming minerals from relatively hydrophilic, Lower Kittanning coal is expected to be effective when the concentration of diesel fuel does not exceed the range of 0.2 - 0.5 mg/g coal. The application of dithionite did not influence the flotation selectivity.

Flotation recoveries of both organic and mineral fractions of Upper Freeport coal increased significantly when the concentration of diesel fuel was above 0.05 mg/g coal. Therefore, an attempt to clean these two fractions by application of an optimum concentration of the collector

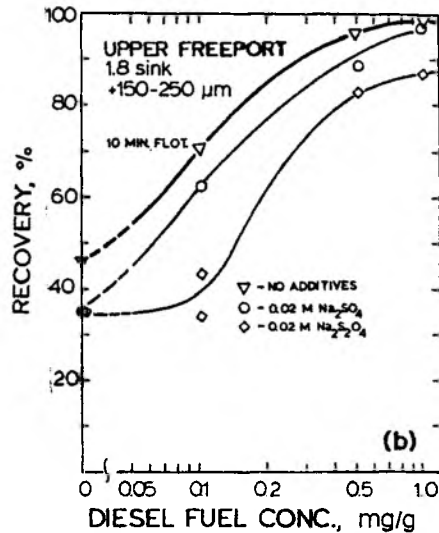
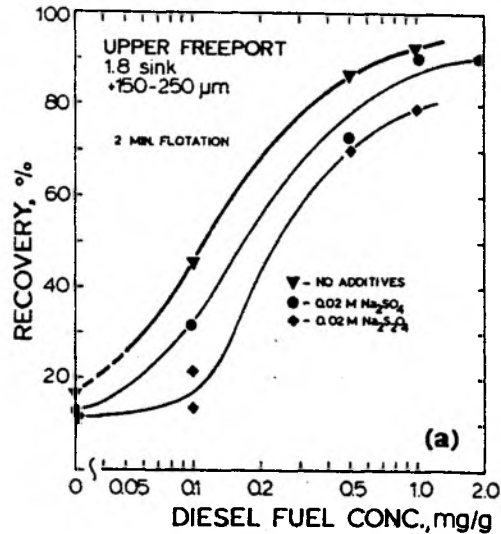


Fig. 6. Recovery - diesel fuel concentration plot for Upper Freeport 1.80 sink fraction after 2 minutes (a) and 10 minutes (b) of flotation.

was not successful as it was observed for Lower Kittanning coal. However, the microflotation experiments performed in the presence of sodium dithionite indicated the possibility of enhanced selectivity of separation due to observed significant depression of 1.80 sink fraction and an improvement in flotation of 1.40 float fraction, when the additive was present in the flotation slurry.

REFERENCES

- B. J. Arnold and F. F. Aplan, 1990, The use of pyrite depressant to reduce the sulfur content of Upper Freeport Seam coal, in: Processing and Utilization of High Sulfur Coals III, R. Markuszewski and T. D. Wheelock (Eds.), Elsevier, Amsterdam, pp. 171-185.
- D. H. Birlingmair, L. E. Burkhard, G. Tamy., J. Pollard., and Y. Xu, 1988, Chemical pretreatment of coal in stirred ball mill, Fossil Energy Quart. Rep., IS-4987, Ames Laboratory, Iowa State University.
- D. H. Birlingmair, L. E. Burkhard, G. Tamy., J. Pollard., and Y. Xu, 1989, Chemical pretreatment of coal in stirred ball mill, Fossil Energy Quart. Rep., IS-4993, Ames Laboratory, Iowa State University.
- C. E. Capes, A. E. McIlhinney, A. F. Sirianni, and I. E. Puddington, 1973, Bacterial oxidation in upgrading pyrite coals, CIM Bull., 66(739)88-91.
- Chmielewski T., 1990, unpublished results.
- J. Drzymała, T. Chmielewski, T. D. Wheelock, D. H. Birlingmair, and K. L. Walters, 1990, Flotometry based on the modified Hallimond tube, Inst. Min. Met., Sect. C, in press.
- G. W. Heyes and W. J. Trahar, 1984, The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors, in: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Srinivasan P. E., and Woods R. (Eds.), Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NY, pp. 219-232.
- I. C. Hamilton and R. Woods, 1981, An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry, J. Electroanal. Chem., 118, 327-343.
- I. C. Hamilton and R. Woods, 1984, A voltammetric study of the surface oxidation of sulfide minerals, in: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Srinivasan P. E., and Woods R. (Eds.), Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NY pp. 256-265.
- G. W. Walker and C. P. Walters, 1986, Hydrophobic effects of sulfur and xanthate on metals and mineral surfaces, Int. J. Min. Process., 18, 119-137.
- T. D. Wheelock and R. Markuszewski, 1984, Coal preparation and cleaning, in: B. R. Cooper and V. A. Ellingson (Eds.), The Science and Technology of Coal and Coal Utilization, Plenum, New York, pp. 47-123.

STRESZCZENIE

Chmielewski T., Birlingmair D.H., Pollard J.L., 1991, Wpływ dwutlionianu sodowego na flotację pirytu i węgla za pomocą oleju napędowego. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 23, 115-125.

Badano wpływ czynnika redukującego -dwutlionianu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) - na mikroflotację pirytu i dwu amerykańskich węgli (Lower Kittanning i Upper Freeport) o różnej hydrofobowości. Wykazano, że w obecności dwutlionianu sodowego następuje znaczne obniżenie flotowalności bezkolektorowej i flotowalności przy użyciu oleju napędowego dla hydrofobowego, siarkowanego pirytu. Stwierdzono również obniżenie flotowalności w obecności kolektora olejowego dla świeżo zmiełonego, nie-siarkowanego pirytu. Testy flotacyjne wykonane dla dwóch różnych frakcji (1.40 float i 1.80 sink) wykazały, że w obecności dwutlionianu następuje wzrost flotowalności frakcji organicznej i obniżenie flotowalności frakcji mineralnej węgla Upper Freeport. Podobne testy wykonane dla dwu frakcji węgla Lower Kittanning nie potwierdziły wpływu czynnika redukującego na flotowalność.

Paweł NOWAK*

POTENCJAŁ SPOCZYNKOWY ELEKTROD SIARCZKOWYCH W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW OBOJĘTNYCH

Na przykładzie elektrod z niestechiometrycznego siarczku miedziawego przeanalizowano proces ustalania się potencjału spoczynkowego elektrody siarczkowej w elektrolicie obojętnym (nie zawierającym jonów potencjałotwórczych), po odsłonięciu powierzchni siarczku w roztworze. Na podstawie analizy impedancji międzyfazowej elektrod w okolicy potencjału spoczynkowego określono procesy warunkujące ustalanie się wartości potencjału.

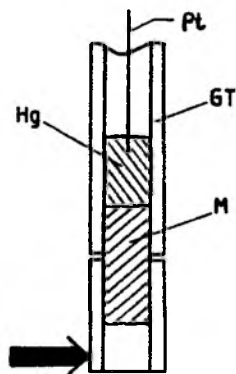
1. Wprowadzenie

Minerały siarczkowe, z nielicznymi wyjątkami, są dobrymi przewodnikami elektryczności (Shuey, 1975), toteż od wielu dziesięcioleci wykorzystuje się pomiary potencjałów elektrodowych do śledzenia procesów zachodzących na powierzchni siarczków. Ostatnio pomiar potencjału elektrodowego elektrod siarczkowych zastosowano nawet bezpośrednio w przemyśle do sterowania procesem flotacji (Heimala i wsp., 1985). Ilość prac dotyczących zagadnień związanych z pomiarami potencjałów elektrod siarczkowych jest ogromna i pobieżne choćby zacytowanie najważniejszych z nich przekracza ramy tego artykułu. Należy tu jednak podkreślić przełomowe znaczenie prac Sato (1960a, 1960b, 1966, Sato i Mooney, 1960), a także udział szkoły krakowskiej (Kamieński, 1931, Czubał-Pawlikowska, 1961, Pomianowski i Czarnecki, 1974, Nowak i Pomianowski, 1989). Potencjał elektrody mineralnej zanurzonej w roztworze interpretuje się najczęściej na podstawie rozważań termodynamicznych (tak zwane wykresy Eh-pH), przy czym rozważa się rozmaite reakcje określające potencjał elektrody jak anodowe roztwarzanie siarczku z powstawaniem różnych faz stałych na powierzchni, redukcję tlenu do nadtlenu wodoru i różne reakcje redoks zachodzące z

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

udziałem kolektora. Rozważania termodynamiczne nie dają jednak wglądu w mechanizm procesów przebiegających na powierzchni elektrody - pomimo wagi zagadnienia prace dotyczące mechanizmu procesów decydujących o ustalaniu się potencjału spoczynkowego elektrod mineralnych nie są zbyt liczne. W przedstawionej pracy przeanalizowano proces ustalania się potencjału spoczynkowego elektrody siarczkowej w elektrolicie obojętnym (nie zawierającym jonów potencjałotwórczych), po odsłonięciu powierzchni siarczku w roztworze (na przykład przez przełamanie kawałka siarczku pod powierzchnią roztworu). Zjawiska takie zachodzą w trakcie mielenia rudy a także w czasie ocierania się kawałków rudy o siebie i o powierzchnię urządzeń mechanicznych w maszynie flotacyjnej i decydują o wartości potencjału ziaren minerału, a co za tym idzie o przebiegu procesów powierzchniowych na mineralach.

Jako materiał badawczy wybrano niestechiometryczny siarczek miedzi o składzie $Cu_{1,87}S$. Siarczki miedzi są ważne z praktycznego punktu widzenia (stanowią główny składnik miedzionośny w polskich rudach miedzi), a równocześnie odznaczają się doskonałym przewodnictwem elektrycznym, co znacznie upraszcza interpretację wyników pomiarów. Do analizy procesów elektrodowych zachodzących na powierzchni elektrody w okolicy potencjału spoczynkowego zastosowano pomiary impedancji międzyfazowej elektrody w szerokim zakresie częstotliwości. Pomiar impedancji międzyfazowej jest jedną z nielicznych metod badania powierzchni którą można stosować *in situ*, bez konieczności wyjmowania elektrody z roztworu. Metoda ta znalazła bardzo szerokie zastosowanie w badaniach elektrochemicznych (Macdonald, 1987) - w badaniach nad własnościami powierzchni minerałów jak dotąd stosowana była rzadko.



Rys.1.
Elektroda $Cu_{1,87}S$ przygotowana do przełamania pod powierzchnią roztworu: Pt - doprowadzenie prądu, Hg - kontakt rtęciowy, GT - rurka szklana, M - siarczek

Fig. 1.
 $Cu_{1,87}S$ electrode prepared for cleavage under the level of the solution: Pt - current lead, Hg - mercury contact, GT - glass tubing, M - sulphide mineral

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i aparatura

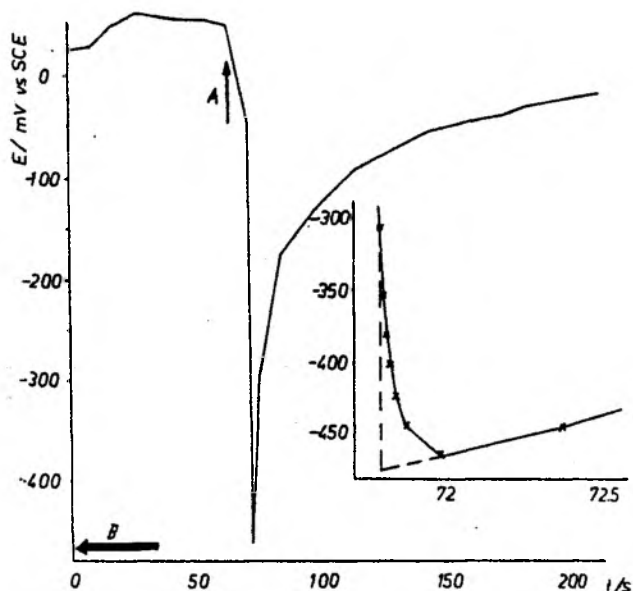
Siarczek miedzi syntetyzowano z miedzi i siarki a następnie

stapiano pod próżnią, otrzymując elektrody w kształcie walca o średnicy kilku milimetrów. Dokładniejsze informacje o otrzymywaniu i własnościach badanego siarczku oraz przygotowaniu elektrod do pomiarów można znaleźć we wcześniejszych pracach (Nowak, 1987, Nowak i Pomianowski, 1989, Nowak 1990). Boczną powierzchnię elektrody smarowano żywicą epoksydową i wklejano w przedzieloną na dwie części (oddzielone przerwą około 0.2 mm) rurkę szklaną (patrz rysunek 1). Wywierając nacisk na dolną część rurki można przełamać siarczek w taki sposób, że prawie cała powierzchnia stykająca się z roztworem jest powierzchnią świeżo odsłoniętą. Potencjały elektrodowe rejestrowano przy pomocy układu składającego się z potencjostatu, przetwornika analogowo-cyfrowego i mikrokomputera, co pozwalało śledzić zmiany potencjału z szybkością 600 pomiarów na sekundę i dokładnością 1 mV. Impedancję elektrod mierzone przy pomocy zestawu pomiarowego firmy SOLARTRON (1250 Frequency Response Analyzer, 1286 Electrochemical Interface, HP 310 Computer), w zakresie częstotliwości od 65535 Hz do 0.001 Hz, w układzie trójelektrodowym, z Nasyconą Elektroda Kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. Jako przeciwelektrodę stosowano drut miedziowy o czystości cz.d.a., uformowany w taki sposób aby zapewnić równomierny rozkład pola elektrycznego w naczynku elektrolitycznym. Pomiar przeprowadzono w roztworach fluorku sodowego (pH około 6.5) oraz w roztworach zawierających mieszaninę kwasu fosforowego i wodorotlenku sodowego w różnych proporcjach (i o różnym pH). Do sporządzania roztworów używano wody 2 krotnie destylowanej oraz odczynników cz.d.a.. Roztwory przed pomiarami przedmuchiowano argonem w celu usunięcia śladów tlenu.

Rys. 2

Zmiany potencjału elektrody, po przełamaniu jej pod powierzchnią odtlenionego roztworu NaF (0,1 mol/dm³, pH 6,5). Elektroda Cu_{1.87}S.
Strzałka A - moment przełamania,
strzałka B - potencjał minimum prądu.

Fig. 2.
Changes of the electrode potential after cleavage under the level of deoxidized solution of NaF (0.1 mol/dm³, pH 6.5).
Arrow A - the moment of cleavage;
Arrow B - potential of the minimum of faradaic current.



2.2. Przebieg ustalania się potencjału elektrody po przełamaniu

Przykładowy przebieg zmian potencjału elektrody o składzie $\text{Cu}_{1.87}\text{S}$ po przełamaniu w odtlenionym roztworze NaF pokazano na rysunku 2. Można tu zaobserwować szybki wzrost potencjału (w kierunku anodowym) natychmiast po przełamaniu, a następnie znacznie wolniejszy dalszy wzrost potencjału. Rejestracja potencjału była dostatecznie szybka aby wyznaczyć potencjał ustalający się natychmiast po przełamaniu (patrz rys. 2). Również w innych prezentowanych w literaturze doświadczeniach tego typu (Richardson i O'Dell, 1984, Lekki i Chmielewski, 1987) przebieg potencjału miał podobny charakter.

2.3. Impedancja elektrod w okolicy potencjału spoczynkowego

Pomiar impedancji elektrody polega na wymuszeniu sinusoidalnych zmian potencjału elektrody (o niewielkiej amplitudzie) wokół potencjału zadanego:

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

i rejestracji sinusoidalnej odpowiedzi prądowej:

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$$

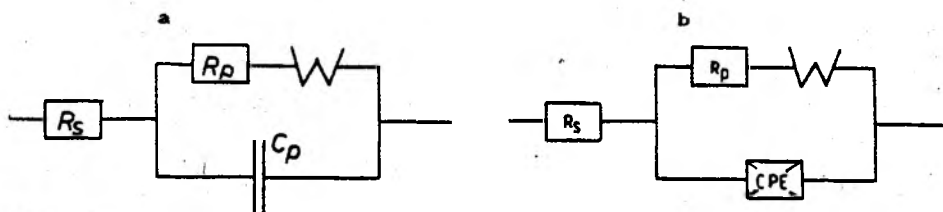
gdzie E_0 i I_0 to napięcie zadane i prąd stały płynący przez elektrodę, ΔE i ΔI to amplitudy zmian potencjału i prądu, odpowiednio, ω to częstość kątowa zmian a ϕ kąt przesunięcia fazowego. Własności elektrody charakteryzuje jej impedancja:

$$Z = Z' + j Z'' = (\Delta E / \Delta I) * (\cos \phi + j \sin \phi)$$

gdzie j to jednostka urojona.

Aby powiązać mierzone wartości impedancji z własnościami elektrody granicę międzyfazową modeluje się przy pomocy odpowiedniego zastępczego obwodu elektrycznego. Na rysunku 3a przedstawiono schemat zastępczego obwodu elektrycznego dla najprostszej granicy międzyfazowej (obwód zastępczy Randlesa). Kondensator C_p modeluje tu pojemność podwójnej warstwy elektrycznej (PWE), opornik R_p oporność reakcji faradajowskiej, element W zastępuje impedancję procesu dyfuzji a R_s oporność elektrolitu. Niestety w przypadku elektrod mineralnych pojemności PWE nie może być modelowana zwykłym kondensatorem. Ze względu na chropowatość powierzchni mierzona pojemność PWE zależy od częstotliwości sygnału (sygnał o niższej częstotliwości "ma więcej czasu" na wniknięcie w zagłębienia powierzchni i "widzi" większą powierzchnię). Zjawisko to można opisać w ramach teorii powierzchni fraktalnych (Nyikos i Pajkossy, 1985, Avnir, 1989). W przypadku elektrod o szorstkiej powierzchni (a

powierzchnia elektrod mineralnych wykazuje zawsze pewien stopień szorstkości) pojemność PWE modeluje się więc nie kondensatorem, a tak



Rys 3.

Najprostszzy zastępczy układ elektryczny (układ Randlesa) dla elektrody w roztworze (a) i jego modyfikacja dla elektrod o powierzchni szorstkiej (b). R_s - oporność elektrolitu, R_p - oporność zastępcza reakcji faradajowskiej, W - impedancja dyfuzyjna (Warburga), C_p - pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, CPE - element stałofazowy.

Fig. 3.

The simplest electrical equivalent circuit (Randles circuit) for an electrode in solution (a) and its modification for a rough electrode (b). R_s - solution resistance, R_p - resistance of the faradaic reaction, W - diffusion impedance (Warburg impedance), C_p - double layer capacitance, CPE - constant phase element.

zwanym elementem stałofazowym (Rys. 3b). Impedancja tego elementu wyraża się wzorem:

$$Z = \sigma (j\omega)^{-\alpha} = \sigma \omega^{-\alpha} (\cos \alpha\pi/2 - j \sin \alpha\pi/2) \quad 0.5 < \alpha < 1$$

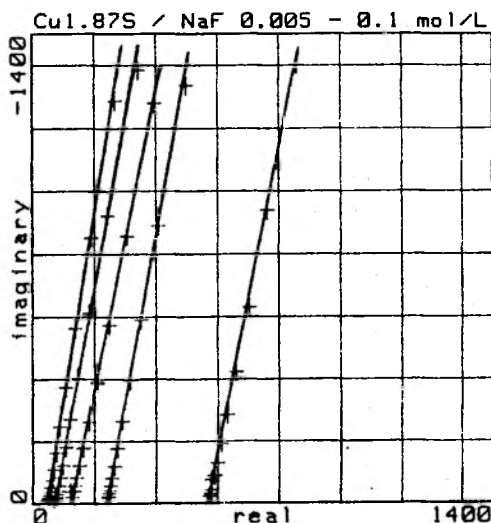
gdzie α charakteryzuje szorstkość powierzchni (wartość tej stałej zależy wyłącznie od rodzaju powierzchni, a nie zależy od własności PWE na granicy faz) a σ zawiera w sobie informację o pojemności PWE. Jak wynika z powyższego wzoru w zakresie dużych częstotliwości (gdzie σ impedancji

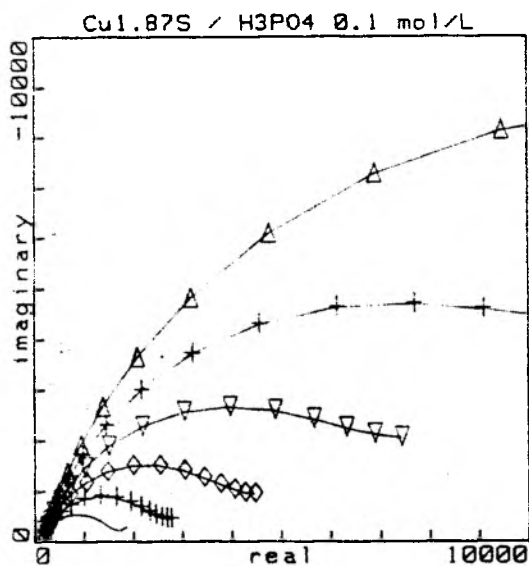
Rys 4.

Zależność części urojonej od rzeczywistej impedancji elektrody $Cu_{1.87S}$ w obszarze wysokich częstotliwości w roztworach NaF: 0,1, 0,04, 0,02, 0,01 i 0,005 mol/dm³. Wartości na osiach w $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Fig. 4.

Imaginary versus real part of the $Cu_{1.87S}$ electrode impedance in the high frequency range for NaF solutions: 0.1, 0.04, 0.02, 0.01 and 0.005 mol/dm³. Impedance values in $\Omega \cdot \text{cm}^2$.



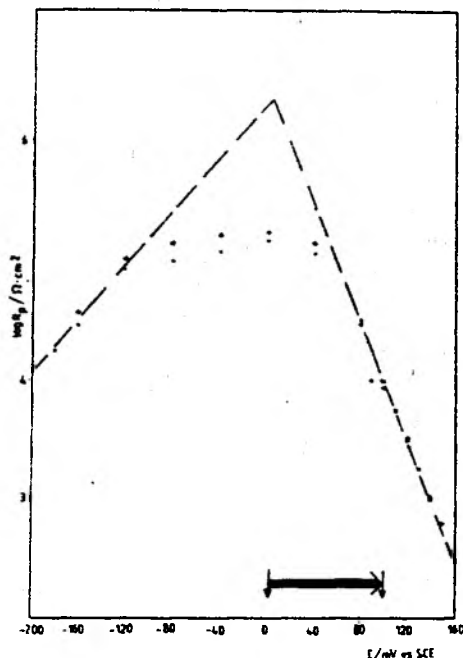


Rys. 5.
Zależność części urojonej od rzeczywistej impedancji elektrody Cu_{1.87}S w roztworze 0,1 mol/l H₃PO₄ dla potencjałów (kolejno, od dołu): +150, +140, +130, +120, +110, +100 mV. Wartości w Ωcm².

Fig. 5.
Imaginary versus real part of the Cu_{1.87}S electrode impedance in 0.1 mol/dm³ H₃PO₄ solution for potentials (from bottom): +150, +140, +130, +120, +110, +100 mV. Impedance values in Ωcm².

elektrody decyduje impedancja PWE) wykres: $Z'' = f(Z')$ powinien przedstawiać linię prostą o nachyleniu $\alpha \approx \pi/2$ do osi odciętych. Na rysunku 4 przedstawiono taki wykres dla elektrody Cu_{1.87}S w roztworach NaF o różnych stężeniach. Pomimo tego, że mierzone wartości obu składowych impedancji (rzeczywistej i urojonej) silnie zależą od stężenia elektrolitu, otrzymuje się, zgodnie z teorią, szereg prostych o bardzo zbliżonym nachyleniu. Jak wykazano wcześniej (Nowak 1987) zastąpienie Cp przez element stażofazowy (oznaczony na rysunku CPE) pozwala opisać impedancję elektrod z siarczków miedzi zastępczym obwodem przedstawionym na rysunku 3b. Jeśli wykona się serię pomiarów impedancji w dostatecznie szerokim zakresie częstotliwości i przedstawi wyniki w układzie $Z'' = f(Z')$ to dla obwodu zastępczego przedstawionego na rysunku 3b powinno się otrzymać spłaszczone półkole, lub spłaszczone półkole przechodzące w prostą o nachyleniu zbliżonym do $\pi/4$ (Nowak, 1987). Wykresy takie dla elektrody z siarczku o składzie Cu_{1.87}S w roztworze H₃PO₄ przy kilku różnych potencjałach przedstawiono na rys. 5. Dopasowując metodą najmniejszych kwadratów wyrażenie na impedancję elektrody w funkcji częstotliwości do danych pomiarowych takich jak na rysunku 5, można otrzymać wartość Rp dla każdego potencjału. Zależność logarytmu Rp od potencjału dla elektrody Cu_{1.87}S w roztworze kwasu fosforowego przedstawiono na rysunku 6. Pomiar impedancji wykonano oczywiście po ustaleniu się potencjału elektrody (pomiar impedancji ma sens tylko dla elektrody w stanie stacjonarnym), w kilka minut po przełamaniu elektrody. Pomiar rozpoczynano od potencjału spoczynkowego,

następnie zmieniano potencjał o 10 lub 20 mV w kierunku katodowym i wykonywano następny pomiar. Po osiągnięciu pewnego potencjału odwracano kierunek zmian i posuwano się w kierunku anodowym do pewnego potencjału.



Rys. 6
Zależność logarytmu zastępczej oporności reakcji faradajskiej (R_p) od potencjału dla elektrody $Cu_{1.87}S$ w roztworze H_3PO_4 0.1 mol/l. Strzałka zaznaczono przebieg potencjału w trakcie przełamania pod powierzchnią roztworu.

Fig. 6.
The dependence of the logarithm of the faradaic reaction resistance (R_p) on electrode potential for the $Cu_{1.87}S$ electrode in 0.1 mol/dm³ H_3PO_4 solution. The changes of electrode potential in the course of cleavage marked with an arrow.

Na rys. 6 zaznaczono strzałką przebieg zmian potencjału po przełamaniu elektrody w tym samym roztworze. Jak widać potencjał w pierwszym momencie po przełamaniu ustala się na wartości odpowiadającej maksimum wartości R_p (a więc minimum prądu faradajskiego), a następnie zmienia się w kierunku anodowym. Podobny przebieg obserwowano w innych roztworach (patrz rysunek 2, gdzie strzałką zaznaczono potencjał odpowiadający maksimum R_p).

3. Dyskusja wyników

Jeśli powierzchnię metalu utworzy się pod powierzchnią roztworu elektrolitu obojętnego nie zawierającego żadnych substancji utleniających ani redukujących a w szczególności jonów metalu (na przykład przez przełamanie kawałka metalu) to elektroda przyjmuje w pierwszym momencie po przełamaniu potencjał zbliżony do potencjału zerowego ładunku. W przypadku półprzewodnika elektroda powinna osiągnąć potencjał pasm płaskich. W taki właśnie sposób interpretowali wyniki swoich doświadczeń Richardson i O'Dell (1984), a za nimi Lekki i Chmielewski (1987).

Dla półprzewodnika potencjał pasm płaskich ocenić można stosując metodę zaproponowaną przez Butlera i Ginleya (1978). W metodzie tej dla Tablica 1.

Położenie skraju pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa chalkozynu i kowelinu na skali potencjałów względem nasyconej elektrody kalomelowej (eV)

	E_{vs}	E_{cs}
Cu_2S	0,78	-0,32
CuS	1,51	-0,49

pierwiastków tworzących dany związek chemiczny oblicza się elektroujemność według wzoru:

$$x = 1/2 (EJ + PE)$$

gdzie EJ to potencjał jonizacyjny a PE powinowactwo elektronowe. Elektroujemność związku chemicznego (X) obliczamy jako średnią geometryczną elektroujemności tworzących go pierwiastków (z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych). Odpowiada ona energii poziomu leżącego dokładnie w środku strefy wzbronionej. Położenie skraju pasma przewodnictwa i skraju pasma walencyjnego możemy w związku z tym obliczyć według wzorów:

$$E_{vs} = -X - 1/2 E_g$$

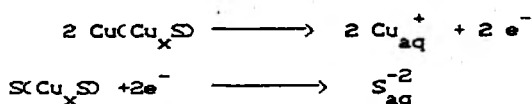
$$E_{cs} = -X + 1/2 E_g$$

Po uwzględnieniu położenia poziomu energetycznego odpowiadającego potencjałowi elektrody odniesienia na skali energii (-4.75 eV dla NEK) można obliczyć położenie skrajów pasm przewodnictwa i walencyjnego na skali potencjałów. Obliczenia takie wykonano dla chalkozynu i kowelinu (wartości potencjałów jonizacyjnych dla Cu i S przyjęto według monografii Ballara i współpr. (1973) wartości powinowactwa elektronowego według Hotopa i Linebergera (1975) a szerokości strefy wzbronionej według Shueya (1975).

Wszystkie siarczki miedzi (z wyjątkiem stechiometrycznego chalkozynu) są półmetalami typu p. Poziom Fermiego położony jest więc w pobliżu skraju pasma walencyjnego i potencjał zerowego ładunku powinien odpowiadać w przybliżeniu położeniu skraju pasma walencyjnego na osi potencjałów. Szerokość strefy wzbronionej dla niestechiometrycznego siarczku miedziawego nie jest znana, można jednak przyjąć że położenia odpowiednich poziomów energetycznych dla niestechiometrycznego siarczku wypadają pomiędzy odpowiednimi wartościami dla kowelinu i chalkozynu. Jak widać różnica pomiędzy wartościami potencjału jaki próbka osiąga po przełamaniu a obliczonym położeniem potencjału zerowego ładunku jest bardzo duża. Zastosowana metoda ma oczywiście charakter przybliżony i różnice pomiędzy wartościami obliczonymi i rzeczywistymi mogą dochodzić

nawet do kilkuset miliwoltów (Morrison, 1980), jednak tak duża różnica upoważnia do poszukiwania innego mechanizmu ustalania się potencjału elektrody po przełamaniu.

Jak już wspomniano uprzednio potencjał po przełamaniu elektrody ustala się w pobliżu potencjału dla którego obserwuje się występowanie maksimum wartości oporności polaryzacyjnej, potem jednak przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Potencjał elektrody jest niewątpliwie potencjałem mieszanym. Jak można łatwo wykazać, w przypadku gdy mamy do czynienia z jedną reakcją anodową i jedną katodową pochodną $dE/d\lg R_p$ powinna być, poza obszarem przylegającym bezpośrednio do potencjału mieszanego, równa współczynnikowi nachylenia prostej Tafela. Warunkiem jest tu oczywiście brak ograniczenia dyfuzyjnego, co w omawianym przypadku zachodzi (patrz rys. 5). Jak wynika z rysunku 6, zależność $\log R_p$ od E jest (poza obszarem przylegającym do potencjału przełamania) liniowa i pochodna $dE/d\log R_p$ może być łatwo wyznaczona. Dla części anodowej krzywej otrzymuje się wartość $S_a = 40$ mV, co dobrze zgadza się z wartością podaną w literaturze dla reakcji anodowego roztwarzania siarczków miedzi (patrz Nowak i wsp., 1984 i prace tam cytowane). Dla części katodowej otrzymuje się współczynnik nachylenia 82 mV. Wartość ta nie odpowiada wartości oczekiwanej dla reakcji redukcji tlenu (Nowak i wsp., 1984). Dla reakcji katodowej redukcji siarczku (z utworzeniem siarczku o wyższej zawartości miedzi i jonu S^{-2} w roztworze), która powinna być reakcją 2 - elektronową można oczekiwać współczynnika nachylenia około 60 mV (brak jest w literaturze danych dotyczących kinetyki tej reakcji), co dość dobrze zgadza się z obserwowaną wartością. Można na tej podstawie zaproponować następujący mechanizm ustalania się potencjału. Bezpośrednio po przełamaniu zachodzą na elektrodzie równocześnie, z tą samą szybkością (co wynika z wymogu elektroobojętności roztworu) dwie reakcje elektrodowe:



których suma jest oczywiście równoważna rozpuszczeniu siarczku. Ponieważ początkowe stężenia Cu_{aq}^+ i $\text{S}_{\text{aq}}^{-2}$ są równe zeru reakcje mogą przebiegać tylko w jednym kierunku a ustalający się potencjał ma charakter potencjału mieszanego. Należy tu podkreślić, że jak wynika z literatury (Łosiew, 1972) reakcje przeniesienia jonów przez granicę faz ciało stałe - roztwór charakteryzują się zwykle bardzo wysokimi wartościami stałej szybkości. Reakcja przeniesienia jonu miedziawego przez granicę faz siarczek - roztwór jest na przykład tak szybka (Nowak i Pomianowski, 1985), że dotychczas nie udało się wyznaczyć stałej szybkości dla tej reakcji. Pomimo więc niskich stężeń reagentów prądy wymiany podanych

powyżej reakcji są na tyle duże, że mogą one kontrolować potencjał elektrody. Proces biegnie aż do nasycenia przestrzeni przyelektrodowej jonami (zgodnie z iloczynem rozpuszczalności). Równocześnie jednak ślady obecnych w roztworze utleniaczy utleniają jony siarczkowe. Równowagowe stężenie jonów siarczkowych przy powierzchni jest bardzo niskie, najmniejsze więc ilości utleniacza w roztworze wystarczają do utlenienia wytworzonych przez rozpuszczenie siarczku jonów siarczkowych. Aby więc utrzymać iloczyn jonowy równy iloczynowi rozpuszczalności siarczku następuje rozpuszczenie nowych porcji siarczku i wzrost stężenia metalu przy powierzchni. Prowadzi to do bardzo szybkiego przesunięcia potencjału elektrody w kierunku anodowym (w stosunku do początkowej wartości), nadal jednak potencjał określają te same procesy elektrodowe co na początku. Należy tu podkreślić, że ze względu na dużą szybkość reakcji przeniesienia jonów przez granicę faz równowaga ustala się bardzo szybko i nie wydaje się możliwe aby potencjał ustalił się przez jakikolwiek mierzalny okres czasu na potencjale zerowego ładunku. Przedstawiony powyżej mechanizm ustalania się potencjału spoczynkowego elektrod siarczkowych różni się tym od wcześniej proponowanych mechanizmów, że jako składową katodową procesu określającego potencjał mieszany proponuje reakcję katodowego roztwarzania siarczku - dotychczas najczęściej zakładano, że rolę składowej katodowej pełni reakcja katodowej redukcji tlenu. Wiadomo jednak, że prądy wymiany dla reakcji redukcji tlenu na minerałach siarczkowych (w tym na siarczkach miedzi) są niezwykle niskie (Rand, 1977), bardziej prawdopodobne wydaje się, że proces przebiega za pośrednictwem jonu siarczkowego, a reakcja z tlenem zachodzi w objętości roztworu.

Podziękowanie: Praca finansowana była z grantu przyznanego przez Komitet Badań Naukowych za pośrednictwem Instytutu Metali Nieżelaznych AGH (umowa 18.361.04).

4. Literatura

- Avnir, D., 1989, *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry*, J. Wiley, Chichester
- Bailar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R., Trotman-Dickerson, A.F., 1973, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford
- Butler, M.A., Ginley, D.S., 1978, *J. Electrochem Soc.*, 125, 228
- Czubakowa-Pawlikowska, J., 1961, *Roczniki Chemii*, 35, 285
- Heimala, S., Jounela, S., Rantapuska, S., Saari, M., 1965, *Proceedings XVI Intern. Mineral Process. Congr.*, Vol. 3, 88

- Hotop, H., Lineberger, W.C., 1975, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 539
- Kamiński, B., 1932, Z. phys. Chem., A158, 441
- Lekki, J., Chmielewski, T., 1987, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 19, 99
- Łosiew, W.W., 1972, w "Modern Aspects of Electrochemistry", 7, 314
- Macdonald, J.R., 1987, Impedance Spectroscopy, J. Wiley, New York
- Morrison, S.R., 1980, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York
- Nowak, P., 1987, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem., 35, 451
- Nowak, P., 1990, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 22, 13
- Nowak, P., Krauss, E., Pomianowski, A., 1984, Hydrometallurgy, 12, 95
- Nowak, P., Pomianowski, A., 1985, w "Anal. Symp. Series - Ion Select. Electrodes IV", 22, 591
- Nowak, P., Pomianowski, A., 1989, Colloids & Surfaces, 41, 15
- Pomianowski, A., Czarnecki, A., 1974, J. Colloid. Int. Sci., 47, 315
- Nyikos, L., Pajkossy, T., 1985, Electrochim. Acta, 30, 1533
- Rand, D.A.J., 1977, J. Electroanal. Chem., 83, 19
- Richardson, P.E., O'Dell, C.S., 1984, w "Electrochemistry in Mineral and Metall Process.", Proc. vol. 84-10, Pennington
- Sato, M., 1960a, Econ. Geology, 55, 928
- Sato, M., 1960b, Econ. Geology, 55, 1202
- Sato, M., Mooney, H., 1960, Geophysics, 25, 226
- Sato, M., 1966, Electrochim. Acta, 11, 361
- Shuey, R.T., 1975, Semiconducting Ore Minerals, Elsevier, New York

Abstract

- P. Nowak, 1991. Rest potential of sulphide electrodes in solutions of indifferent electrolytes, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 127-138 (polish text).

The process of the rest potential formation of sulphide electrodes after the creation of the surface under the level of the solutions of an indifferent electrolyte was analyzed. On the basis of interfacial impedance measurements the nature of processes governing the formation of the potential was evaluated. Non-stoichiometric cuprous sulphide was chosen as the model sulphide.

СОДЕРЖАНИЕ

П. Новак, 1991. Потенциалы сульфидных электродов в растворах нейтральных электролитов. Физикохимические вопросы обогащения; 24 ; 127-138.

На примере электродов из нестехиометрического сульфид одновалентной меди рассмотрено процес установления электродног потенциала после образования поверхности электрода в раствор нейтрального электролита. На основании измерения межфазного импеданса обнаружено процессы обуславливающие установление электродног потенциала.

Janusz LEKKI*

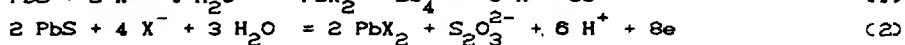
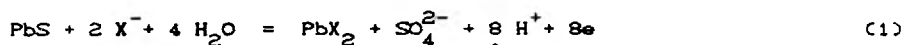
FLOTOMETRYCZNA OCENA KRZYWYCH UZYSK-POTENCJAŁ WE FLOTACJI GALENY I CHALKOZYNU

W oparciu o diagramy Eh-pH konstruowane przy założeniu stabilności siarki, a uwzględniające związki powierzchniowe ksantogenianu na galenie i chalkozyne, o budowie PbX_2 PbS i Cu_2X_2 Cu_2S przeanalizowano dostępne dane o flotowalności galeny i chalkozytu w funkcji potencjału. Pokazano, że istnieje zależność pomiędzy uziarnieniem flotowanych ziarn a stopniem pokrycia kolektorem powierzchni tych minerałów. W oparciu o zależności flotometryczne wykazano konieczność uwzględniania tego parametru dla precyzyjnego opisu roli związków powierzchniowych i faz kolektora we flotacji.

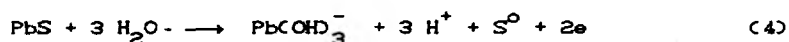
1. Krzywe ϵ -E_{Pt} dla układu galena-ksantogenian

Badania elektrochemicznego mechanizmu związywania ksantogenianu prowadzone przez Woodsa [1] wykazały, że proces objętościowy tworzenia ksantogenianu ołowianego na galenie jest poprzedzony reakcjami powierzchniowymi, zachodzącymi przy potencjałach znacznie niższych od równowagowych dla odpowiednich reakcji objętościowych. Na voltamperogramach przejawia się to pojawieniem piku adsorpcyjnego. Pomianowski [2], badając układ modelowy rtęć-ksantogenian zauważył, że właśnie związki powierzchniowe mają najistotniejsze znaczenie we flotacji. Weryfikacją tych poglądów stała się praca Guy'a i Trahara [3], cytowana praktycznie we wszystkich pracach przeglądowych. W pracy tej przeprowadzono badania flotacyjne mieszaniny kwarcu i galeny w funkcji potencjału redox (E_{Pt}). Użyto do nich zawiesinę ziarn o uziarnieniu pokazanym na rys.1 i przygotowaną w warunkach redukcyjnych, przy pH 8 oraz 11 i stężeniu etylowego ksantogenianu potasu $2.3 \cdot 10^{-5}$ M. Dla wyjaśnienia otrzymanych zależności Guy i Trahar [3] analizowali termodynamikę tego układu dla trzech typów reakcji elektrochemicznych, prowadzących do pojawienia się fazy ksantogenianu ołowianego (PbX_2):

*Instytut Przeróbki Kopalni, Politechnika Śląska, Gliwice, ul. Pstrowskiego



Zauważyli oni, że potencjał równowagowy reakcji (2) dobrze odpowiada potencjałowi E_{Pt} , przy którym rozpoczyna się flotacja. Najpełniej termodynamikę tych układów opracowali Pritzker i Yoon [4], konstruując diagramy Eh-pH z bilansem masy, pozwalającym obliczyć procentową zawartość fazy PbX_2 w układzie. Otrzymali dobrą zgodność uzysku flotacyjnego z procentowym udziałem fazy PbX_2 dla diagramu konstruowanego przy założeniu stabilności $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (reakcja 2). Jednak dla wyjaśnienia flotacji galeny przy pH = 11, autorzy zmuszeni byli przyjąć inne wyjaśnienie. Założyli, że zachodzi reakcja

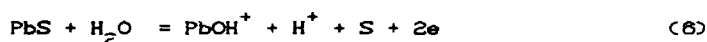


której produktem jest siarka hydrofobizująca minerał w takim stopniu, że może flotować.

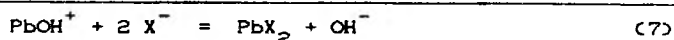
We wszystkich pracach bilansujących rezultaty elektrochemicznych badań, w tym w podsumowaniach Guy'a i Trahara [5] oraz Woodsa [6], krzywe uzysk-Eh galeny wyjaśnia się przyjmując, że flotacja rozpoczyna się przy potencjałach odpowiadających na krzywych woltamperometrycznych wzrostowi prądu wywołanego sorpcją rodnika - czyli utworzeniu związku powierzchniowego:



Natomiast maksimum flotacji odpowiada potencjałom, przy których zachodzi elektrochemiczny proces tworzenia ksantogenianu ołowianego zgodnie z równaniem (3). Dla zilustrowania tych zależności autorzy zestawiają rezultaty pomiarów woltamperometrycznych z wynikami flotacji pomimo tego, że stężenie ksantogenianu we flotacji wynosiło $2.3 \cdot 10^{-5}$ M, a w eksperymentach woltamperometrycznych - $9.5 \cdot 10^{-2}$ M. Lekki i Chmielewski [7] pokazali, że w warunkach pH i stężenia ksantogenianu, w jakich Guy i Trahar [3] prowadzili flotacje galeny, może zachodzić jedynie elektrochemiczny proces tworzenia rodnika (reakcja 1), oraz roztrawianie galeny:



Przeprowadzona przez nich [7] spektralna analiza produktów sorpcji ksantogenianu na elektrodzie galenowej wykazała obecność PbX_2 , a przy potencjałach wyższych - PbX_2 wraz z X_2 [7]. Autorzy pracy [7] sugerują, że ksantogenian ołowiany tworzy się przez wytrącanie w roztworze



a następnie sorpcję na powierzchni



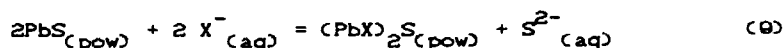
natomiast dwuksantogen może powstawać z dwu rodników w czasie roztwarzania galeny.

Ponieważ we flotacji galeny najistotniejszą rolę odgrywa związek powierzchniowy, Lekki i Chmielewski [8,9] pokazali sposób jego wyodrębnienia na krzywych woltamperometrycznych przez prowadzenie pomiarów w zakresie potencjałów nie przekraczających potencjału równowagowego objętościowej reakcji (3), bo wtedy można rejestrować pik adsorpcji i desorpcji związku powierzchniowego. Znajomość potencjału pik adsorpcji i desorpcji daje możliwość wyznaczenia potencjału adsorpcyjnego E^A oraz jego przesunięcia ΔE w stosunku do potencjału równowagowego reakcji objętościowej (3). Dane te pozwoliły, w oparciu o idee faz powierzchniowych [10], przedstawić równowagę reakcji tworzenia związku powierzchniowego na galenia :

$$\text{X}^- = \text{X}_{\text{ads}}^- + e; \quad E^A = -0.245 - 0.059 \log [\text{X}^-] \quad (5a)$$

jako funkcję stężenia ksantogenianu [9].

Jest to więc uściślenie obserwowanych zależności, bo uwzględnia wpływ stosowanego stężenia ksantogenianu. Znalezienie ilościowego związku pomiędzy stopniem pokrycia powierzchni ziarn galeny, a ich flotowalnością, wymaga znajomości izotermy adsorpcji. Dla flotacji galeny w warunkach redukcyjnych izotermę taką podali Leppinen i Rastas [11]. Stwierdzili oni, że reakcja tworzenia związku powierzchniowego zachodzi odwracalnie. Wykazali przez pomiar sorpcji ksantogenianu, konsumpcji jonów wodorowych oraz ilości siarki, że odpowiada jej stechiometria równania :



Analiza termodynamiczna układu [12] doprowadziła ich do znalezienia ogólnej postaci równania opisującego równowagę reakcji o takiej stechiometrii :

$$\log \frac{[\text{X}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = K + K_1 \left[\frac{\theta}{2 - \theta} \right] + K_2 \left[\frac{\theta}{2 - \theta} \right]^2 + \log \left[\frac{4 \theta^2}{(2 - \theta)(4 + \theta)} \right] \quad (10)$$

Po obliczeniu stałych z danych pomiarowych $[\text{X}^-]^2/[\text{S}^{2-}] = f(\theta)$ dla galeny autorzy otrzymali równanie:

$$\log \frac{[X^-]^2}{[S^{2-}]} = 6.8 + \log \left(\frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} \right) \quad (11)$$

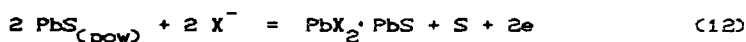
Leppinen i Rastas [12] na podstawie oznaczeń ilościowych produktów reakcji (9) oraz pomiarów IR-ATR przyjęli, że związek powierzchniowy ksantogenu na galenie posiada wzór $(PbX)_2S$, a więc rodnik ksantogenu z atomem ołowiu z sieci krystalicznej PbS tworzy kompleks 1:1. Mielczarski [13] uzasadnił, iż zmiany w położeniu pasa IR-ATR nie dowodzą powstania połączeń tego typu. Nie budzą natomiast wątpliwości rezultaty ilościowych oznaczeń Leppinena i Rastasa [11] prowadzące do stechiometrii równania (9). Te, wydawać by się mogło, sprzeczne dane, pogodzone w pracy [14] zauważając, że takie same zmiany widm IR-ATR, jakie obserwuje się na ziarnach galeny pokrytych ksantogenu rzędu monowarstwy, można otrzymać pokrywając monowarstwą ksantogenu ołowiowego element refleksyjny spektrofotometru. Można więc przyjąć wzór związku powierzchniowego jako $PbX_2 \cdot PbS$, bo wtedy stechiometria równania (9) pozostanie niezmienną :



Obliczona stała z danych elektrochemicznych (9) (E^A) wynosi:

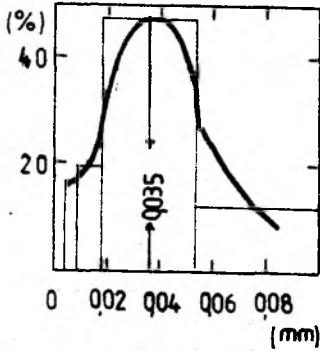
$$\log \frac{[X^-]^2}{[S^{2-}]} = 6.8 \quad (11a)$$

Identyczną wartość stałej otrzymuje się z równania (11) dla $\theta = 1$, chociaż równanie to otrzymano z ilościowych oznaczeń chemicznych. Dane te uzasadniają uwzględnianie związku powierzchniowego $PbX_2 \cdot PbS$ na diagramach Eh-pH konstruowanych przy założeniu stabilności siarki (reakcja 3). Diagram taki pokazano w pracy [14]. Z diagramu wynika, że przy obu wartościach pH (8 i 11), w jakich prowadzili flotacje Guy i Trahar [3], prawdopodobne jest tworzenie się związku powierzchniowego, zgodnie z równaniem:



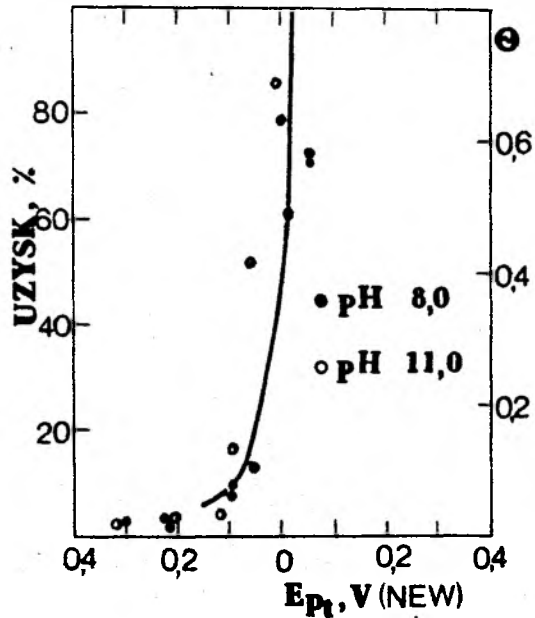
$$E = -0.243 + 0.0295 \log \left(\frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} \right) - 0.059 \log [X^-]$$

Stąd punkty pomiarowe uzysków galeny w funkcji potencjału dla wzrastającej części krzywej w pH = 8 i 11 naniesiono na jeden wykres (rys. 2) i dopasowano równanie tak, aby jak najlepiej przybliżyć dane



Rys. 1.
Udział klas ziarnowych galeny w nadawie flotacyjnej stosowanej w eksperymentach Guy'a i Trahara [3].

Fig. 1.
Particle size distribution for the flotation feed used by Guy and Trahar [3] in their experiments.



Rys. 2.
Dopasowanie izotermy adsorpcji z równania (12) z danymi pomiarowymi Guy'a i Trahara [3], przy pH=8 oraz pH=11.

Fig. 2.
Adsorption isotherm given by Guy and Trahar [3] at pH=8 and 11.

pomiarowe. Z rysunku widać, że przy użytej średniej wielkości ziaren ok. 0.035 mm (rys. 1) do całkowitego wyflotowania minerału wystarcza 80 % pokrycie powierzchni ziarn związkami powierzchniowymi PbX_2 PbS .

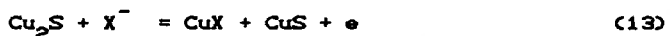
2. Krzywe ϵ -Eh układu: chalcogeny - ksantogenian

Kowal i Pomianowski [15] stosując woltamperometrię wykazali, że na elektrodzie chalcogenowej w roztworze ksantogenianu procesy objętościowe są poprzedzone reakcjami powierzchniowymi, zachodzącymi przy potencjałach znacznie niższych od równowagowych odpowiednich reakcji objętościowych. Autorzy sugerowali, że właśnie reakcje powierzchniowe posiadają najistotniejsze znaczenie dla flotacji. Te wnioski pierwsi eksperymentalnie zweryfikowali Heyes i Trahar [16], prowadząc eksperymenty flotacyjne chalcogeny w funkcji potencjału. Zmiany potencjału otrzymywali przez wprowadzenie odczynników redoks.

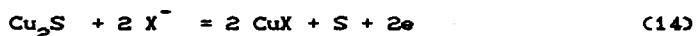
Stwierdzili wzrost uzysku chalkozynu przy potencjałach odpowiadających na krzywych woltamperometrycznych Kowala i Pomianowskiego, pierwszej reakcji powierzchniowej. W następnych pracach [17,18] wprowadzono flotowniki z siatką platynową, pozwalającą polaryzować ziarna mineralne i precyzyjniej porównywać krzywe woltamperometryczne otrzymane na tych ziarnach z ich flotownością. Dotychczasowe rezultaty zebrał Woods [6], zestawiając znane z literatury wyniki flotacji chalkozynu w funkcji potencjału, różniące się stężeniem ksantogenu, pH oraz uziarnieniem flotowanych ziarn, w celu pokazania szybkiego wzrostu uzysków przy niskich potencjałach. Próbę termodynamicznej interpretacji krzywych: uzysk-Eh, w oparciu o masowy bilans stabilnych faz tego układu przedstawili Pritzker i współpr. [4] wykazując dobre dopasowanie procentowej zawartości CuX i CuX_2 z górnym limitem flotacji.

Dla wyjaśnienia szybkiego wzrostu flotacji przy niskich potencjałach, w literaturze (O'Dell i współpr. [19]) przyjmuje się podobnie jak dla galeny zestawianie woltamperogramu z krzywą uzysku w funkcji potencjału.

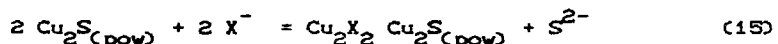
Można uwzględnić stężenia ksantogenu i tym samym precyzyjniej określać dolny limit flotacji, jeżeli wprowadzi się potencjał adsorpcyjny jako przesunięcie o ΔE potencjału równowagowego reakcji objętościowej, jak to zaproponowali Hepelowie i Pomianowski [10]. W przypadku chalkozynu istnieje konieczność ustalenia reakcji objętościowej, prowadzącej do utworzenia fazy CuX.



lub

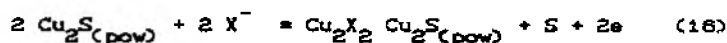


W starszych pracach [20], w których do obliczeń stosowano swobodne entalpie tworzenia Cu_2S i CuS (z pracy Garrelsa i Christa [21]), przyjęto reakcję (13) jako reakcję objętościową. W pracy [14] pokazano, że stosując swobodne entalpie tworzenia z pracy Potter'a [22] jako najpewniejsze i zakładając najniższe lecz prawdopodobne stężenie H_2S i HS^- w układzie jako 10^{-5} M istnieje prawdopodobieństwo zachodzenia jedynie reakcji z wydzieleniem siarki. Przyjmując za Gaudinem [23], że produkt powierzchniowy posiada wzór Cu_2X_2 Cu_2S można było dla reakcji:



zastosować równanie (12) wyprowadzone przez Leppinena i Rastasa [12], ponieważ stechiometria tego równania (15) jest taka sama jak równania (9) dla galeny Korzystając z danych pomiarowych [24] podających, że wartość potencjałów -0.225 ; -0.155 ; oraz -0.055 (SHE) odpowiadają

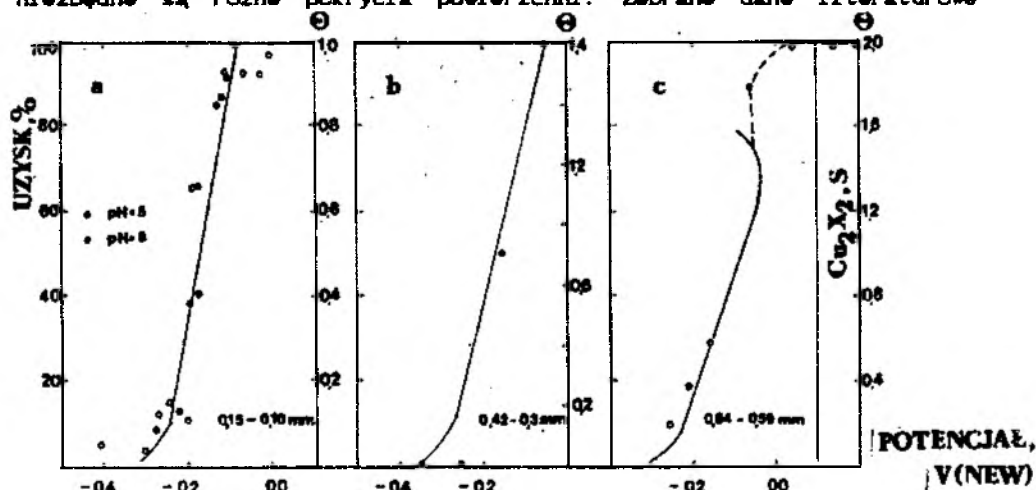
pokryciu powierzchni $\theta=0.2$; 0.8 oraz 1.4 dla tężenia początkowego ksantogenianu $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, można obliczyć brakujące stałe w sposób pokazany w pracy [14], i uwzględnić związki powierzchniowe ksantogenianu na diagramach Eh-pH. Diagram taki pokazano w pracy [14]. Z diagramu wynika, że w szerokim zakresie pH przy niskich potencjałach jest prawdopodobne zachodzenie reakcji powierzchniowej:



dla której zależność między potencjałem, stopniem pokrycia a stężeniem ksantogenianu opisuje równanie

$$E = -0.473 + 0.131 \left[\frac{\theta}{2-\theta} \right] - 0.028 \left[\frac{\theta}{2-\theta} \right]^2 + \\ + 0.029 \log \left[\frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} \right] - 0.059 \log [X^-] \quad (17)$$

Równanie to zastosowano do przybliżenia krzywych: uzysk-potencjał z prac cytowanych uprzednio [17,19,24]. Rezultaty pokazują rysunki 3a, 3b oraz 3c. Z rysunków jest widoczne, że dla całkowitego wyniesienia chalcocynu niezbędne są różne pokrycia powierzchni. Zebrane dane literaturowe



Rys. 3. Dopasowanie izotermy adsorpcji (z równania 17) z wynikami pomiarowymi flotacji chalcocynu w funkcji potencjału:

a - dane pomiarowe Basilio i współpr. [17];

b - dane pomiarowe Gebhardta i współpr. [24];

c - dane pomiarowe Richardsona i współpr. [18].

Fig. 3. Adsorption isotherm given by equation (17) and experimental data for chalcocite as a function of potential

a) data of Basilio et al. [17]

b) data of Gebhardt et al. [24]

c) data of Richardson et al. [18].

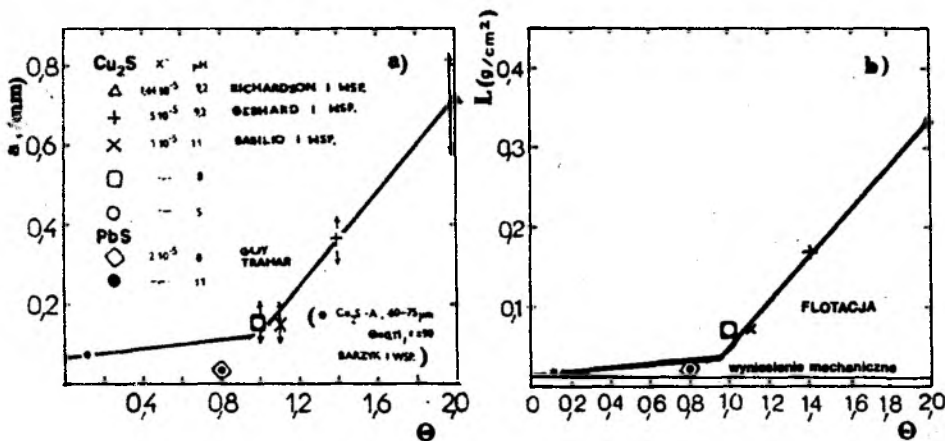
pokazane na rys. 3 otrzymano w takich samych celach flotacyjnych.

dobierając czas flotacji do ilości flotowanego materiału; tym samym należy przyjąć, że różnice te są spowodowane zmianą uziarnienia chalkozyну, a jest to jeden z podstawowych dla flotacji parametrów.

3. Wpływ uziarnienia na flotacje PbS i Cu_2S w funkcji potencjału.

Flotometryczna ocena roli związków powierzchniowych ksantogenianu we flotacji tych minerałów.

Na rysunku 4a zestawiono obliczone stopnie pokrycia ziarn galeny i chalkozyну związkami powierzchniowymi ksantogenianu w funkcji uziarnienia tych minerałów. Wykres uzupełniono rezultatami flotacji nieutlenionego Cu_2S z pracy [25]. Z rysunku jest widoczna korelacja tych parametrów, co wskazuje na silną zależność wielkości ziarn a_{100} całkowicie wynoszonych ($\epsilon = 100\%$) od stopnia ich pokrycia θ ksantogenianem.



Rys. 4. Zależność wielkości ziarn 4a) oraz wskaźnika flotometrycznego L 4b) od stopnia pokrycia związkami powierzchniowymi ksantogenianu ziarn mineralnych galeny i chalkozyну.

Fig. 4. Relationship between particle size 4a) also flotation index L 4b) and degree of coating of galena and chalcocite particles with surface xanthate compound.

Ilościowa ocena flotacji stała się możliwa dzięki flotometrii [25,26], która opiera się na empirycznej zależności flotowalności grubych ziarn od ich gęstości w aparacie Hallimonda [27,28].

$$a_{\max} \rho' = L_m \quad (17)$$

gdzie:

a_{\max} - średnica ziarn.

ρ' - gęstość minerału w wodzie.

Drzymała ze współpr. [29] pokazali, że równanie to jest spełnione również w innych zmodyfikowanych flotownikach, w tym flotownikach ze spiekami porcelanowym. Ponieważ w omawianych, w niniejszej pracy eksperymentach flotowalności w funkcji potencjału stosowano takie flotowniki (za wyjątkiem flotacji PbS), zaś czas flotacji dobrano do ilości materiału, równanie flotometryczne można było zastosować do obliczenia wskaźnika L dla całkowitego wyniesienia

$$a_{100} \cdot \rho' = L_{100} \quad (18)$$

Rysunek 4b pokazuje otrzymaną zależność wskaźnika flotometrycznego L_{100} , charakteryzującego siłę przytwierdzenia pęcherzyków powietrza we flotowniku do ziarn mineralnych, jako funkcję pokrycia powierzchni ziarn związkami powierzchniowymi ksantogenianu.

Z rysunku widać, że wzrostowi stopnia pokrycia ziarn towarzyszy od $\theta = 1$ liniowy wzrost siły przytwierdzenia pęcherzyka L_{100} aż do $\theta = 2$. Jak pokazuje rysunek 3c wartości $\theta = 2$ odpowiada E_h równowagowe powstawania fazy ksantogenianu miedziowego, co oznacza, że dla ziarn najgrubszych do ich całkowitego wyflotowania niezbędne jest utworzenie na powierzchni fazy ksantogenianu metalu. Otrzymany rezultat pokazany na rys. 4b upoważnia do uzupełnienia definicji flotacji, a także uściślenia dotychczas obowiązującego poglądu o roli związków powierzchniowych kolektora w procesie flotacji.

4. Podsumowanie

Na podstawie danych literaturowych [11,13] oraz własnych wyników pomiarowych [7] przyjęto, że związek powierzchniowy ksantogenianu na galenie posiada wzór $PbX_2 \cdot PbS$, zaś na powierzchni chalkozynu przyjęto za Gaudinem wzór $CuX_2 \cdot Cu_2S$.

W pracy [14] zaproponowano termodynamiczny opis związków powierzchniowych ksantogenianu na diagramach Eh-pH.

Pokazano, że model faz powierzchniowych Hepelów i Pomianowskiego [10] jest zbliżony z modelem mieszanych faz powierzchniowych Leppinena i Rastasa [11,12] dla monowarstwowego pokrycia powierzchni.

W literaturze przedmiotu, dla pokazania roli elektrochemicznych procesów we flotacji minerałów siarczkowych, zestawia się flotacje w funkcji potencjału z krzywymi woltamperometrycznymi. W niniejszej pracy przedstawiono hipotezę pozwalającą precyzyjniej przedstawić tę zależność przez uwzględnienie stężenia kolektora, zestawiając potencjał odpowiadający monowarstwowemu pokryciu (potencjał adsorpcyjny E^A) [7] z wynikami flotacji ϵ lub dopasowując krzywe ϵ -Eh do izotermy adsorpcji Leppinena i Rastasa [14] w funkcji potencjału i stężenia kolektora.

Dopasowanie izotermy adsorpcji do wyników pomiarowych ϵ -Eh

pokazuje, że ze wzrostem uziarnienia flotowanego minerału niezbędne są coraz większe pokrycia powierzchni (Θ) związkami powierzchniowym aż do $\Theta = 2$, kiedy pojawia się faza ksantogenianu metalu.

Korelacja pomiędzy uziarnieniem a stopniem pokrycia powierzchni, umożliwia zastosowanie równania flotometrycznego $L_{100} = a \rho'$, otrzymuje się wtedy zależność siły przytwierdzenia agregatów ziarn do pęcherzyków powietrza w funkcji Θ , niezbędnego do całkowitego wyniesienia ($c=100\%$).

Korelacja pomiędzy siłą przytwierdzenia ziarn do pęcherzyków powietrza L_{100} a stopniem ich pokrycia Θ , upoważnia do następujących wniosków:

a) Definicja flotacji powielana w wielu podręcznikach, powinna być uzupełniona o stwierdzenia, że w trakcie flotacji wzbogacaniu towarzyszy zawsze rozdział ziarn tak hydrofobowych jak hydrofilnych, ze względu na ich średnicę i gęstość.

b) Ogólnie przyjęty pogląd, że już pokrycie rzędu ułamka monowarstwy wystarcza do efektywnej flotacji, należy uzupełnić stwierdzeniem, że w zależności od gęstości i uziarnienia, pokrycie powierzchni niezbędne do flotacji, może wynosić ułamek monowarstwy dla ziarn drobnych o małej gęstości, lub musi być wielowarstwowe aż do utworzenia nowej fazy kolektora na powierzchni dla ziarn grubych o dużej gęstości.

5. Literatura

1. Woods R.J., Phys. Chem., 75 (1971).
2. Pomianowski A., Praca habilitacyjna, Kraków, 1967.
3. Guy P.J., Trahar W.J., Int. J. Min. Proc., 12, (1984) 15-38.
4. Pritzker M.D., Yoon R.H., Basilio C., Choi W.Z., Can. Metall. Q., 24 (1) 27-38 (1985).
5. Guy P.J., Trahar W.I., Flotation of Sulphide Minerals (Forssberg K.S.E., ed.), Elsevier, The Netherlands, 1985, 61-70.
6. Woods R.J., Flotation of Sulfide Minerals, w: Reagents in Mineral Technology (P. Somasundaran, B.M. Moudgil, eds.), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1980, str.40.
7. Lekki J., Chmielewski T., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 21, 127-140, Wrocław 1989.
8. Lekki J., Chmielewski T., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 19, 99-110, Wrocław 1987.
9. Chmielewski T., Lekki J., Electrochemical Investigation on Adsorption on KETx on galena. Minerals Engineering, 2, No 3, (1989) 387-391.
10. Hepel T., Pomianowski A., Hepel M., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni, 7, 23-42, Gliwice 1973.

11. Leppinen J.O., Rastas J.K., *Colloids Surfaces*, 20, (1985), 221-265.
12. Leppinen J.O., Rastas J.K., *Colloids and Surfaces*, 29 (1988) 205-220
13. Mielczarski J.A., *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, Nr 1014, Gliwice 1987.
14. Lekki J., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22 (1990) 89-99.
15. Kowal A., Pomianowski A., *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 45 (1973) 411-420.
16. Heyes G., Trahar W.J., *Int. J. Min. Proc.*, 6 (1979) 229-252.
17. Basilio C., Pritzker M.D. and Yoon R.H., *Thermodynamics, Electrochemistry and Flotation of the Chalcocite - Potassium Ethyl Xanthate System*, SME-AIME Annual Meeting, 1985, New York, NY, Preprint No 85-86, 10.
18. Richardson P.E., Stout J.V., III, Proctor C.L. and Walker G.W., *Electrochemical Flotation of Sulfides: Chalcocite - Ethylxanthate Interactions*, *International Journal of Mineral Processing*, 12 (1984) 73-93.
19. O'Dell C.S., Dodey R.K., Walker G.W., Richardson P.E., w *Proceedings Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing* (P.E. Richardson, S. Srinivasan, R. Woods, eds.), Pennington, N.Y., 1984, 81-95.
20. Lekki J., *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni*, Gliwice 1972.
21. Garrels R.M., Christ C.L., *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York 1965.
22. Potter R.W., *II Economic Geology*, 72 (1977) 1524.
23. Gaudin A.M., *Flotacja*, Śląsk, Katowice 1963.
24. Gebhardt J.E., Dewsnap N.F., Richardson P.E., *Bureau of Mines, Report of Investigations*, 1985, 8951.
25. Barzyk W., Małysa K., Pomianowski A., *Inst. J. Miner. Process.*, 8(1981) 17
26. Drzymała J., Lekki J., *Flotometry - another way of characterizing flotation*, *J. Colloid and Interface Sci.*, 130 (1989) 205-210.
27. Lekki J., Drzymała J., *Flotometric analysis of the collectorless flotation of sulphide minerals*, *Colloids and Surfaces*, 44 (1990) 179-190.
28. Drzymała J., Lekki J., *Application of flotometry for characterizing flotation in the presence of particles aggregation*, *Minerals Eng.* 1 (4), 327-336, 1988.
29. Drzymała J., Chmielewski T.D., Wheelock D.H., Birlingmair D.H. and Wolters K.L., *Ames Laboratory and Department of Iowa State University*, Ames, Iowa 50011.

Abstract

Lekki J., 1991, Flotometric evaluation of yield-recovery curves in flotation of galena and chalcocite. Physicochem. Probl. Miner. Process., 24: 139-150.

On the basis of Eh-pH diagrams, created under assumption that elemental sulfur and surface compounds such as PbX_2 , PbS and Cu_2X_2 , Cu_2S were formed, available flotation data for galena and chalcocite were analysed. It was shown that there is relation between the size of floating particles and the degree of coating of the mineral surface by the collector. On the basis of flotometry it was pointed to the necessity of taking into account these parameters for a precise delineation of the role of surface compounds and phases of collectors in flotation.

Ryszard SPRYCHA*
Jerzy JABŁOŃSKI*

WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE UKŁADU MONODYSERSYJNY WODOROTLENEK CHROMU/ROZTWÓR ELEKTROLITU

Przeprowadzono pomiary potencjału zeta monodispersyjnego wodorotlenku chromu w elektrolicie obojętnym (nadchloran potasowy) zawierającym różne ilości jonów wapniowych. Przedstawiono wyniki miareczkowania potencjometrycznego oraz wstępne wyniki pomiarów adsorpcji jonów wapniowych. Wykazano, że jony z roztworu mogą penetrować w głąb ciała stałego a efektywna powierzchnia dostępna reakcjom jest kilkadziesiąt razy wyższa od powierzchni geometrycznej cząstek. Stwierdzono, że wymiana jony siarczanowe/jony hydroksylowe jest odpowiedzialna za brak zgodności iep i pzc.

Wstęp

Potencjał zeta zdyspergowanych cząstek ciał stałych wyznaczany jest bardzo często metodą pomiaru ich ruchliwości elektrycznej (mikroelektroforeza). W przypadku cząstek submikronowych jest to najpowszechniej stosowana metoda. Celem kontroli aparatury i adjustacji poziomu stacjonarnego używa się zawiesiny cząstek koloidalnych o znanej ruchliwości elektroforetycznej. Dotychczas stosowano głównie do tych celów krew lub zawiesinę lateksu.

Chociaż lateksy można otrzymać w postaci monodispersyjnych zoli o sferycznym kształcie ziaren, jednakże sposób ich preparacji oraz odkryte ostatnio własności powierzchni (hairness) stwarzają poważne zastrzeżenia odnośnie stosowania lateksów jako dobrych standardów ruchliwości. Większość lateksów otrzymuje się w obecności surfaktantów, które mogą wbudowywać się w powstającą cząstkę zmieniając jej własności. W ostatnich latach stwierdzono występowanie maksimum na krzywej zależności potencjału zeta lateksów od stężenia elektrolitu podstawowego [1,2]. Zjawisko to tłumaczy się istnieniem wolnych łańcuchów węglowodorowych, które w zależności od stężenia elektrolitu mogą się prostować nadając

*Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydział Chemii UMCS, Lublin
20-031 LUBLIN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 3

powierzchni kłaczkowatość i zmieniając warunki hydrodynamiczne. Wolne łańcuchy węglowodorowe można trwale związać z powierzchnią cząstek lateksu poprzez ich hydrotermiczną obróbkę w podwyższonej temperaturze (ok. 115 °C). Takie przygotowanie próbki powoduje znaczne zwiększenie ruchliwości elektroforetycznej cząstek [3].

Ostatnio pojawiły się w literaturze sugestie, aby jako wzorzec ruchliwości elektroforetycznej dla koloidów nieorganicznych zastosować zole niektórych monodispersyjnych tlenków metali, np. wodorotlenek chromu [4,5]. Monodispersyjny zol wodorotlenku chromu o sferycznym kształcie ziaren i wąskim rozkładzie ziarnowym można otrzymać łatwo przez wymuszoną hydrolizę soli chromu w podwyższonej temperaturze w obecności pewnych anionów, np. siarczanów lub fosforanów, które pełnią ważną rolę w procesie nukleacji [6,7]. Na bazie otrzymanego zolu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ można przygotować zawiesiny o różnej ruchliwości elektroforetycznej cząstek zależnej od składu roztworu. Do istotnych zalet monodispersyjnego zolu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ należą [5]:

- a) łatwość otrzymywania zolu
- b) gładkość powierzchni amorficznych cząstek
- c) bardzo niska rozpuszczalność
- d) łatwość usunięcia cząstek ze ścianek celi pomiarowej
- e) możliwość przechowywania próbki przez dłuższy czas w postaci skoncentrowanej zawiesiny bez zmiany jej właściwości
- f) podobieństwo do wielu substancji nieorganicznych typu tlenków stosowanych, np. w ceramice, katalizie, jako pigmenty, wypełniacze czy adsorbenty.

Oczywiście, aby proponowany układ był powszechnie zaakceptowany jako wzorzec ruchliwości należy najdokładniej poznać jego własności. Monodispersyjny wodorotlenek chromu był przedmiotem szeregu prac [4-8], jednakże dotychczas nie przebadano dokładnie jego własności elektrochemicznych.

Celem niniejszej pracy były wstępne badania nad adsorpcją jonów wapniowych oraz pomiaru potencjału zeta w obecności różnych stężeń jonów wapnia w roztworze. Wyniki takich pomiarów pozwalają wyciągnąć pewne wnioski o strukturze sferycznych cząstek wodorotlenku chromu. Do pomiarów adsorpcyjnych wybrano jon, który ulega dość silnej adsorpcji a jednocześnie nie ulega hydrolizie w badanym zakresie pH, co znacznie upraszcza interpretację wyników i przeprowadzenie pomiarów na mniejszej próbce osadu. Otrzymanie monodispersyjnego $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w ilościach gramowych jest bardzo kłopotliwe [10].

Część doświadczalna

a) Materiały i roztwory

Monodispersyjny żół wodoroctlenku chromu otrzymano przez wymuszoną hydrolizę rozcieńczonego roztworu azynu chromowo-potasowego w podwyższonej temperaturze [6,8]. Hydrolizie poddawano roztwór o stężeniu 0.0004 M, który ogrzewano przez 24 godziny w piecu o temperaturze 75°C. Po oziębieniu zawiesiny cząstki oddzielono od roztworu przez filtrację na membranowym filtrze poliwęglanowym Millipore o średnicy porów 220 nm. Osad na sączku myto wodą i przenoszono do kolby polipropylenowej. Ponieważ wydajność procesu jest niska (rzędu 10 mg osadu z 1 litra roztworu) przeto operację tę powtarzano wielokrotnie. Większe porcje osadu myto ponownie wodą redestylowaną na łaźni ultradźwiękowej aż do uzyskania stałego przewodnictwa wody. Czysty osad przechowywano w kolbie polipropylenowej jako zagęszczoną zawiesinę (ok. 120 mg/ml)

Roztwory do badań przygotowywano stosując wodę redestylowaną (przewodnictwo właściwe 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Jako elektrolitu nośnego używano nadchloranu potasu zaś wapń dodawno w postaci chlorku wapniowego. W pomiarach adsorpcyjnych używano roztworów znaczonego izotopem Ca-45 (produkcji ORIPi Swierk k/Otwocka - aktywność właściwa 250 GBq/g Ca).

b) Metodyka pomiarów

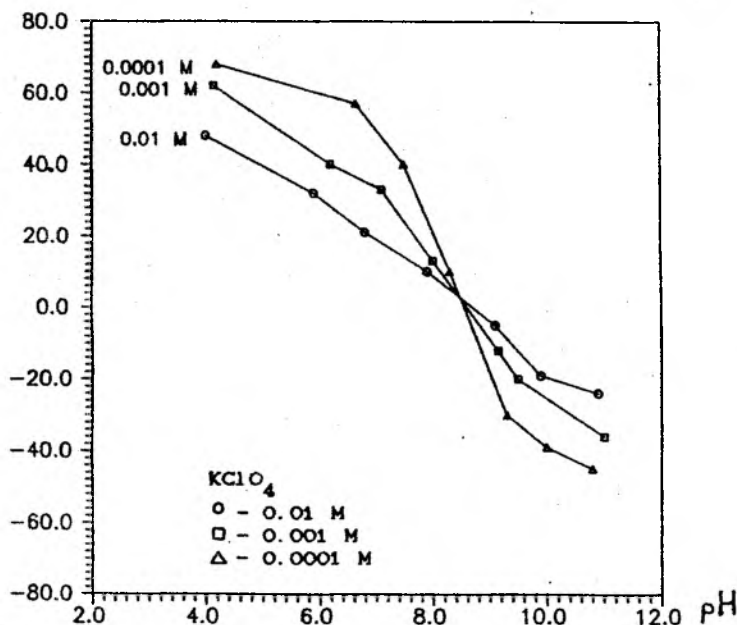
Pomiarów potencjału zeta dokonywano przy pomocy przyrządu Laser Zee Meter Model 501 firmy PenKem Inc., USA. Ten mikroprocesorowy przyrząd wyświetla wartość potencjału zeta obliczoną z mierzonej ruchliwości elektroforetycznej przy zastosowaniu wzoru Smoluchowskiego. Próbkę zawiesiny przed pomiarem poddawano działaniu ultradźwięków na łaźni Bronson typ 2200.

Pomiary adsorpcyjne prowadzono metodą statyczną w naczyniu teflonowym wyposażonym w elektrody do pomiaru pH (pH-metr firmy Radiometer PHM-84). Gęstość adsorpcji obliczono z różnicy aktywności roztworu przed i po procesie adsorpcji. Aktywność próbek mierzono za pomocą licznika scyntylicyjnego (w ciekłym scyntylicytorze) LS 5000 TD firmy Beckman, USA. Miareczkowanie potencjometryczne suspensji wodorotlenku chromu prowadzono w naczyniu teflonowym w atmosferze oczyszczonego azotu.

Omówienie i dyskusja wyników

Zależność potencjału zeta (bezpośredni odczyt z przyrządu) monodispersyjnego wodorotlenku chromu w zależności od pH suspensji oraz

stężenia elektrolitu podstawowego przedstawiono na rys.1. Jak widać punkt izoelektryczny (iep) występuje przy pH ok.8,4 i jego wartość jest niezależna od stężenia elektrolitu nośnego. Przebieg krzywych jest typowy dla tlenków i wodorotlenków metali w roztworach nie zawierających jonów ulegających adsorpcji specyficznej.

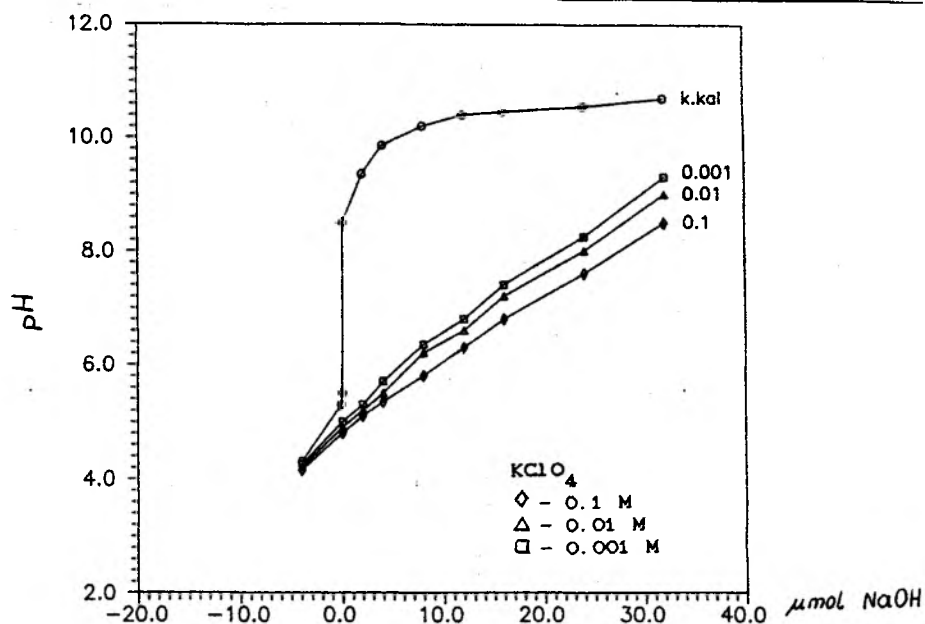


Rys.1. Zależność potencjału zeta cząstek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ od pH suspensji wobec różnych stężeń elektrolitu nośnego (KClO_4)

Fig.1. Zeta potential of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vs pH at different concentrations of KClO_4 .

Inną charakterystyczną cechą układów tlenkowych w roztworach elektrolitów obojętnych jest zgodność punktu izoelektrycznego z punktem ładunku zerowego powierzchni (iep = pzc). Wyniki miareczkowania potencjometrycznego suspensji wodorotlenku chromu przedstawione na rys.2, wskazują jednakże, że w obecności nadchloranu potasowego pzc winno leżeć przy pH ok.4 (pozorna wartość pzc). Istotne jest przy tym, że nie obserwuje się przecięcia krzywych miareczkowania z krzywą wzorcową lecz jedynie ich asymptotyczne zbliżanie się do siebie.

Brak zgodności iep i pzc można by tłumaczyć nadrównoważną adsorpcją specyficzną jonów, co jednakże w badanym układzie należy wykluczyć. Zarówno jony potasowe jak i nadchloranowe nie ulegają nadrównoważnej adsorpcji specyficznej [11,12]. Inną przyczyną mogą być reakcje wymiany ligandów.

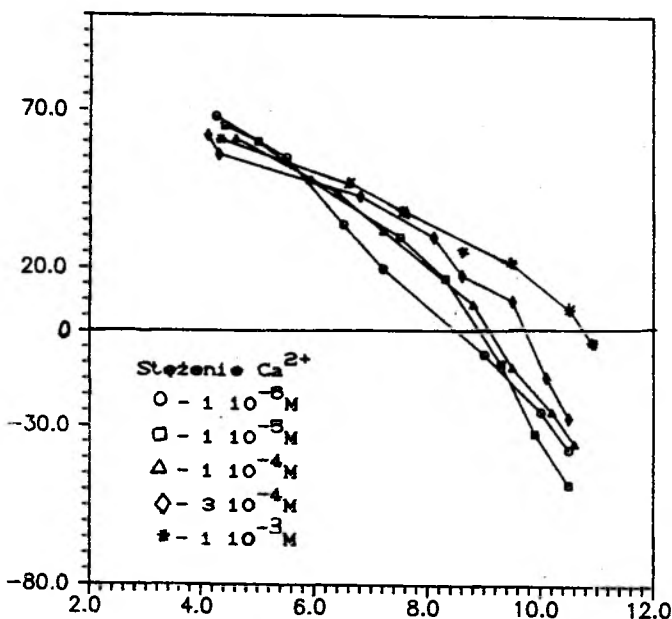


Rys. 2.
Krzywe miareczkowania potencjometrycznego suspensji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w roztworze KClO_4 o różnych stężeniach

Fig. 2.
Titration curves for $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in KClO_4 solutions.

Jak wiadomo z literatury do otrzymania monodispersyjnego osadu wodorotlenku chromu niezbędna jest obecność w roztworze jonów siarczanowych, które częściowo wbudowują się w strukturę powstającej cząstki ciała stałego. W związku z powyższym zawarte w cząstce jony siarczanowe mogą ulegać reakcjom wymiany z jonami wodorotlenowymi. Rozmiar tej wymiany zależy od ilości dostępnych jonów siarczanowych i może być niewielki, gdy reakcjom dostępna jest tylko powierzchnia zewnętrzna cząstek, bądź znaczny, jeśli jony mają możliwość penetracji w głąb ciała stałego. Znaczna rozbieżność danych elektrokinetycznych z wynikami miareczkowania potencjometrycznego świadczy o istotnym udziale reakcji wymiany, i może dowodzić możliwości penetracji jonów w głąb ciała stałego. Mierzone zmiany pH roztworu są wypadkową reakcji wymiany i reakcji odpowiedzialnych za tworzenie ładunku powierzchniowego. Metoda miareczkowania nie pozwala na ich rozróżnienie. Wstępne wyniki badań (bezpośrednie oznaczanie siarczanów w roztworze), które aktualnie są kontynuowane, świadczą o uwolnieniu jonów siarczanowych z ciała stałego. Ich ilość wzrasta wraz ze wzrostem pH suspensji.

Dane literaturowe dotyczące powierzchni właściwej monodispersyjnego wodorotlenku chromu [10] poddanego obróbce termicznej wykazały, że osad ten po całkowitym usunięciu wody ma strukturę porowatą. Interesującym jest, czy cząstki osadu znajdujące się w suspensji również wykazują porowatość pozwalającą na migrację jonów do ich wnętrza. W tym celu wyznaczono potencjały zeta cząstek w roztworze nadchloranu potasowego, zawierającego również chlorek wapnia. Wyniki badań przedstawiono na rys.3. Jednocześnie mierzono metodą izotopową bezpośrednio adsorpcję jonów wapniowych.



Rys. 3.

Zależność potencjału zeta cząstek Cr(OH)_3 od pH suspensji wobec 0.01 M KClO_4 i zmiennego stężenia jonów wapniowych.

Fig. 3.

Zeta potential of Cr(OH)_3 vs pH at 0.01 M KClO_4 and varying concentration of calcium ion.

Przebieg krzywych na rys. 3 jest typowy dla specyficznej adsorpcji kationów na tlenkach (obserwuje się przesunięcie iep w stronę wyższych wartości pH). Dane adsorpcyjne świadczą jednakże, że adsorpcja ta zachodzi nie tylko na powierzchni lecz również wewnątrz cząstek ciała stałego. Nie obserwuje się adsorpcji w roztworach kwaśnych, natomiast adsorpcja jonów wapniowych wzrasta gwałtownie ze wzrostem pH. Przykładowo dla stężenia wapnia wynoszącego $0,00003 \text{ M}$ (w $0,01 \text{ M}$ nadchloranie potasu) nie obserwuje się adsorpcji przy $\text{pH}=4$ podczas gdy przy $\text{pH} = 10$ wynosi ona $0,00015 \text{ mol/m}^2$ ($3000 \mu\text{C/cm}^2$). Ponieważ jony

wapniowe nie ulegają hydrolizie należy wykluczyć wytrącanie się wodorotlenku wapnia w postaci odrębnej fazy. Wobec tego tak wysoka adsorpcję można wytłumaczyć jedynie penetracją jonów w głąb ciała stałego, gdzie ulegają one reakcjom z grupami hydroksylowymi. Świadczy to o tym, że rzeczywista powierzchnia (zewnątrzna i wewnętrzna) dostępna reakcjom powierzchniowym jest bardzo wysoka i jest ona kilkadziesiąt razy wyższa niż powierzchnia geometryczna..

Literatura

1. Van der Put A.G., Bijsterbosch B.H., J. Colloid Interface Sci., 92, 499, 1983
2. Bunsley C.N., Hunter R.J., J. Colloid Interface Sci., 92, 448, 1983
3. Chow R.S., Takamura K., J. Colloid Interface Sci., 125, 226, 1988.
4. Spitzer J.J., Danielson L.J., Hepner L.G. Colloids Surfaces, 3, 321, 1981
5. Sprycha R., Matijević E., Colloids Surfaces 47, 195, 1990
6. Demchak R., Matijević E., J. Colloid Interface Sci., 31, 257, 1969.
7. Bell A., Matijević E., J. Phys. Chem., 78, 2626, 1974
8. Sprycha R., Matijević E., Langmuir, 5, 479, 1989
9. Pope C.G., Matijević E., Patel R.C., J. Colloid Interface Sci., 80, 74, 1981
10. Zettlemoyer A.C., Siddiq M., Micale F.J., J. Colloid Interface Sci., 66, 173, 1978
11. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., J. Colloid Interface Sci., 63, 480, 1978
12. James R.O., Adv. Ceram. Ceram. Powder Sci., 21, 349, 1987

Abstract

Sprycha R., Jabłoński J., 1991, Electrochemical properties of monodispersed chromium hydroxide/electrolyte solution system. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 151-158 (polish text).

Zeta potential of monodispersed chromium hydroxide particles was measured in potassium perchlorate solutions in the presence and absence of calcium ions in the system. Preliminary potentiometric titration and adsorption of calcium ions data are also presented. It was found that real surface available for surface reactions is a few tens times higher than the geometrical surface of the particles. Ligand exchange reactions are responsible for inconsistency of the apparent pzc and iep.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Спрыха, Я. Яблоньски. 1991. Электрохимические свойства системы
монодисперсионная $\text{Cr}(\text{OH})_3$ / раствор электролита. Физикохимические
вопросы обогащения. 24; 151-158.

Исследовано величину дзета потенциала суспензии
монодисперсионного $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в растворе основного электролита (KClO_4) а
также в присутствии ионов Ca^{2+} . Представлено результаты
потенциометрического титрования и результаты непосредственных
измерений адсорпции ионов Ca^{2+} . Удостоверено что ионы из раствора
проникают вглубь твердого тела, а поверхность на которой происходят
поверхные реакции на несколько десятков более чем геометрическая
поверхность частиц. Определено, что несоответствие между
расположением i. e. p. и p. z. c. зависит от ионного обмена $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$.

Barbara KOŁODZIEJ*

Zbigniew ADAMSKI*

ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI MAŁYCH SKUPISK ATOMÓW METALI I ICH ROLA W ROZTWARZANIU METALI I SIARCZKÓW METALI

W prezentowanej pracy podano właściwości elektrochemiczne małych skupisk metali. Wykazano wpływ woltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej w stężonych roztworach chlorków na obniżenie jej potencjału równowagowego. Na podstawie analizy SEM wykazano tworzenie się drobnych skupisk cząstek srebra i miedzi na powierzchni roztwarzanego srebra i ziarnach łągowanych siarczków srebra i miedzi. Wyjaśniono na podstawie właściwości elektrochemicznych małych skupisk atomów metali wpływ jonów miedzi i srebra na intensyfikację procesu łągowania srebra i siarczków metali.

1. Wstęp

Jest rzeczą dobrze znaną, że małe cząstki materii mają właściwości odmienne od właściwości cząstek tej samej materii stanowiącej fazę objętościową [1]. Henglein [2], badając procesy radiolizy wykazał, że małe skupiska atomów - klastry takich metali jak srebro, miedź, złoto posiadają nadzwyczajne właściwości katalityczne co uzasadniał jakościowo obliczając przesunięcie w wartościach potencjałów odpowiednich układów. Ross porównywał elektrochemiczne właściwości klastrów platyny osadzonej na nośniku grafitowym ze znanym zachowaniem się litej elektrody platynowej [3]. Badania Konstantinowa i Malinowskiego [4] wykazały różnice w elektrochemicznych właściwościach litego srebra w porównaniu do jego drobnych skupisk powstających na błonie fotograficznej i tworzących tzw. obraz ukryty. Różnice we właściwościach srebra prowadziły często do zaburzeń w procesie obróbki błony filmowej polegające na zanikaniu uprzednio utrwalonego na niej obrazu. Teoretyczne rozważania Pilletha [5] pozwoliły na wyznaczenie różnicy potencjałów między metalem w stanie zdyspergowanym a tym samym metalem w stanie niezdypergowanym.

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

Pileth zaproponował model ogniwa elektrochemicznego w którym jedno półogniwo (1) zawiera metal w stanie niezdypergowanym Me_{nd} , drugie półogniwo (2) metal w stanie zdypergowanym Me_d , oba w równowadze z solwatowanymi swoimi jonami Me_{solv}^{z+} . Reakcją zachodzącą w ogniwie jest reakcja przejścia 1 mola metalu ze stanu niezdypergowanego w stan zdypergowany (reakcja 3).



Napięcie takiego ogniwa $\Delta\epsilon_D$ przedstawia równanie:

$$\Delta\epsilon_D = \epsilon_d - \epsilon_{nd} = -\Delta G_D / zF \quad (4)$$

Do wyznaczania swobodnej energii procesu dyspersji Pileth wykorzystał znane równanie Kelvina [5]:

$$\Delta G_D = -\frac{2\gamma V_M}{r} \quad (5)$$

w którym γ jest napięciem powierzchniowym tworzących się sferycznych skupisk cząstek metalu o objętości molowej V_M , r jest promieniem sferycznych skupisk.

Wyznaczone przez Piletha wartości $\Delta\epsilon_D$ w zależności od promienia hipotetycznych klastrów wykazały, że różnice w wartościach $\Delta\epsilon_D$ są zauważalne wówczas, jeżeli skupiska tworzących się cząstek metalu są mniejsze od 100Å. Henglein [2] z kolei na podstawie energii swobodnej sublimacji wyznaczył wartości potencjałów dla pojedynczych atomów srebra i miedzi pozostających w równowadze z jonami Ag^+ i Cu^+ . Potencjały te wynoszą odpowiednio -1,8V i -2,7V i należy je traktować jako najniższe wartości w możliwym przedziale wartości potencjałów zależnych od wielkości utworzonych skupisk cząstek metali.

2. Cel pracy

Celem prezentowanej pracy jest:

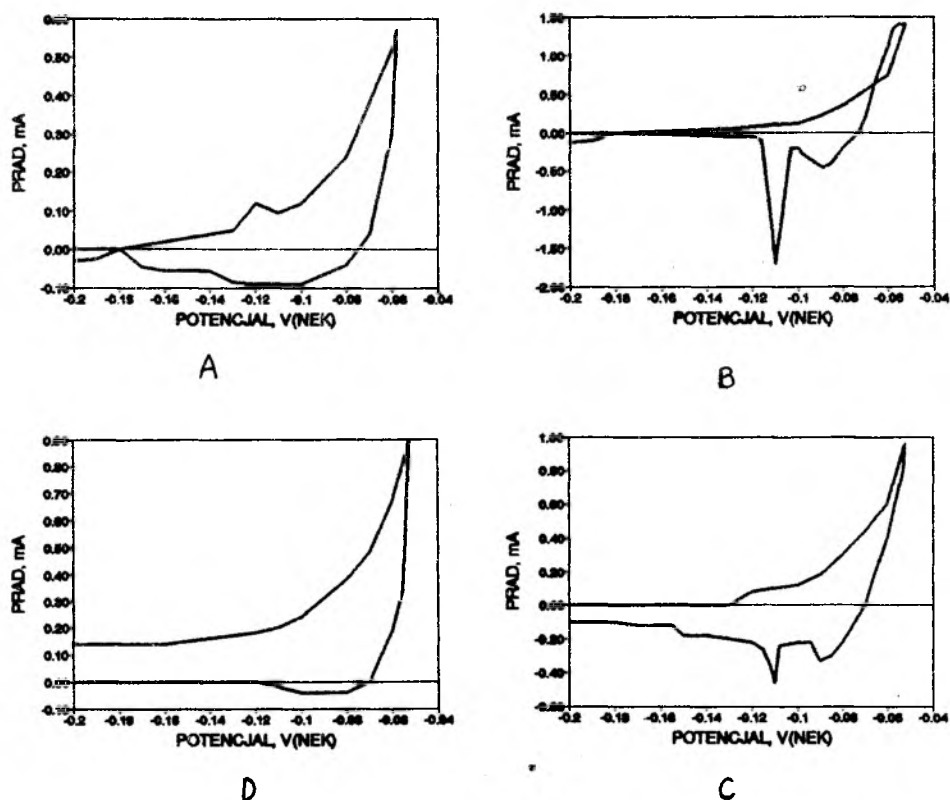
- wykazanie wpływu voltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej w stężonych roztworach chlorków na obniżenie jej potencjału w stosunku do wartości przed aktywacją i interpretacja tego zjawiska w aspekcie tworzenia na powierzchni elektrody klastrów srebra,
- wykazanie (na podstawie SEM) tworzenia się drobnych skupisk cząstek srebra, miedzi na powierzchni roztwarzanego srebra i na ziarnach lęgowanych siarczków srebra i miedzi.

- wyjaśnienie na podstawie właściwości elektrochemicznych małych skupisk atomów metalu wpływu jonów miedzi i srebra na intensyfikację procesu ługowania srebra i siarczków metali.

3. Wpływ woltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej na jej potencjał

Doświadczenia nad wpływem aktywacji anodowej elektrody srebrnej na wartość jej potencjału prowadzono w dokładnie odtlenionym stężonym roztworze chlorków zawierającym 1M HCl i 3M NaCl. Aktywacja anodowa elektrody srebrnej polegała na poddaniu jej kolejnym anodowo-katodowym cyklom woltamperometrycznym od potencjału -200mV do ustalonej "górnjej" granicy potencjału wynoszącej odpowiednio -59mV , -52mV i -40mV i z powrotem do -200mV . Szybkość zmiany potencjału wynosiła 10mVsek^{-1} . Wszystkie wartości potencjałów podawane są w stosunku do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej. Odpowiednie woltamperogramy przedstawiono na rysunkach 1a -d. Po każdym cyklu chromowoltamperometrycznym mierzono potencjał elektrody srebrnej w tym samym roztworze, w którym zachodziła polaryzacja. Te pozornie nieznaczne różnice w "górnjej" wartościach potencjałów dają bardzo duże różnice w przebiegach kolejnych krzywych woltamperometrycznych. I tak, podczas polaryzacji anodowej srebra od -200 do -59mV wykonano 5 cykli polaryzacji anodowo-katodowej uzyskując idealną powtarzalność krzywych woltamperometrycznych, przebiegi krzywych są zawsze takie same jak na rys. 1a. Natomiast mierzony po każdym cyklu potencjał elektrody był bardzo niestabilny i zmieniał się od -190mV do -200mV .

Podniesienie "górnjej" wartości potencjału polaryzacji do -52mV (rys. 1b) powoduje, że przebieg krzywej woltamperometrycznej jest różny od poprzedniego prezentowanego na rys.1a. Zmiana kierunku polaryzacji (od -53mV do -200mV) powoduje, że prąd jest wyższy od tego jaki rejestrowany był podczas wzrostu potencjału. Jest to zgodnie z poglądem prezentowanym przez Angerstein-Kozłowska, zjawisko charakterystyczne dla procesu nukleacji [6]. W procesie nukleacji zarodki nowej fazy w tym wypadku AgCl tworzą się ciągle, jeżeli tylko wartość prądu anodowego jest większa od 0. W obszarze prądów katodowych pojawiają się dwa charakterystyczne piki, mniejszy P_{c1} ($0,45\text{mA}$) przy około -90mV i znacznie większy P_{c2} ($1,7\text{mA}$) przy -100mV . Taki przebieg krzywej woltamperometrycznej powtarzalny był dla dwóch cykli polaryzacji. Potencjał elektrody między cyklem 1 a 2 i 3 a 4 wynosił odpowiednio -195mV i -183mV . Trzeci cykl polaryzacji w części anodowej niczym szczególnym nie odróżnił się od cyklu 1 i 2. Istotne różnice występują po zmianie kierunku polaryzacji. Prąd osiąga niższe wartości od tych jakie obserwowano przy wzroście potencjału do -52mV . Taki przebieg świadczy o braku procesu



Rys.1. Krzywe woltamperometryczne dla srebra

- a) od -200mV do -59mV ; b) od -200mV do -52mV , 1,2 cykl;
 c) od -200mV do -52mV , 3,4,5 cykl; d) od -200mV do -52mV , 8 cykl.

Fig.1. Woltamperometric curves for silver

- a) from -200mV to -59mV ; b) from -200mV to -52mV , 1,2 cycle;
 c) from -200mV to -52mV , 3,4,5 cycle; d) from -200mV to -52mV ,
 8 cycle.

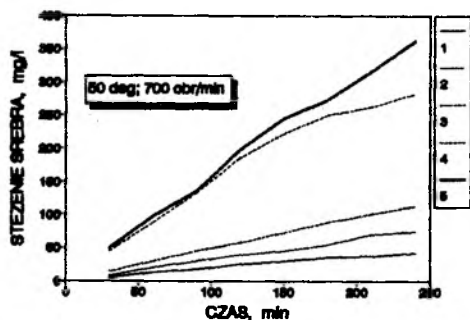
nukleacji. W części katodowej krzywej pikom P_{c1} i p_{c2} odpowiadają znacznie niższe wartości prądów w porównaniu do cyklu 1 i 2. Potencjał elektrody po 3 cyklu polaryzacji wynosił -190mV . Przebiegi cyklu 4 i 5 różniły się od poprzednich coraz mniejszymi wartościami prądów w części katodowej i coraz słabszymi pikami P_{c1} i P_{c2} . Charakterystyczne były dwa następne cykle 6 i 7. W całym zakresie zmian potencjału (od -200mV do -52mV i z powrotem) nie obserwowano przepływu prądu. Takie zjawisko świadczy o pasywacji powierzchni elektrody srebrnej warstwą produktów nieprzewodzących. Po dwóch cyklach bezprądowych ósmy kolejny cykl

polaryzacji okazał się cyklem generującym stosunkowo wysoki prąd anodowy (w porównaniu do cyklu od 1 do 5), prąd katodowy w cyklu powrotnym przyjmuje jeszcze niższe wartości niż w cyklach 1 do 5 i na krzywej praktycznie nie obserwuje się pików P_{c1} i P_{c2} . Znamienne jest, że po cyklu 8 potencjał elektrody obniżył się do wartości -360mV i nie zmieniał się po kilku następnych cyklach polaryzacyjnych. Kolejne podwyższenie "górnej" wartości potencjału do -40mV daje przebieg krzywej woltamperometrycznej zbliżony do krzywej 1 przebiegu rejestrowanej dla zakresu polaryzacji od -200mV do -52mV (rys.1b). Jedynie prądy pików P_{c1} i P_{c2} są znacznie wyższe. Potencjał pików P_{c1} jest zawsze stały i wynosi od -87mV do -90mV , zaś potencjał P_{c2} przesuwają się w kierunku niższych wartości potencjałów. Kolejnych sześć cykli polaryzacji daje idealną powtarzalność krzywych woltamperometrycznych a rejestrowany po każdym cyklu potencjał elektrody jest stały, powtarzalny i wynosi -190mV .

Z przeprowadzonych i przedstawionych wyżej doświadczeń wynika następujący wniosek. Istnieje pewien zakres potencjałów, w prezentowanych doświadczeniach wynosi on od -200mV do -52mV , przy których anodowa polaryzacja elektrody srebrnej a następnie katodowa redukcja utworzonych w procesie anodowym produktów prowadzi do powstania na powierzchni elektrody drobnych cząstek metalicznego srebra. Zgodnie z rozważaniami Pilletha [3] i teoretycznymi obliczeniami Hengleina [2] obniżanie potencjału aktywowanej woltamperometrycznie w roztworach chlorkowych elektrody srebrnej do -360mV spowodowane jest utworzeniem na powierzchni elektrody klasterów srebra w których występuje ono w stanie zdyspergowanym.

4. Rola drobnych skupisk srebra i miedzi w procesie roztwarzania srebra w roztworze chlorku żelaza (III)

Systematyczne badania nad roztwarzaniem srebra w roztworze chlorku żelaza(III) oraz chlorku miedzi(II) przy stałym sumarycznym stężeniu jonów chlorkowych wynoszącym 4M wykazały, że roztwarzanie srebra w roztworach chlorku miedzi(II) jest zawsze znacznie efektywniejsze niż w odpowiednich roztworach chlorku żelaza(III) [7]. Stąd wniosek o szczególnym wpływie jonów Cu(II) na proces roztwarzania srebra. Potwierdzają to badania roztwarzania srebra w roztworach chlorku żelaza(III) zawierającego określone stężenie chlorku miedzi(II). Odpowiednie krzywe kinetyczne roztwarzania srebra w temperaturze 50C w następujących roztworach: 10^{-3}M FeCl_3 , 10^{-3}M CuCl_2 , $10^{-3}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$, 10^{-2}M FeCl_3 , $10^{-2}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$ (we wszystkich roztworach $\Sigma [\text{Cl}^-] = 4\text{M}$) przedstawiono na rys 2.



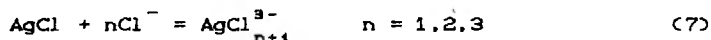
Rys. 2. Wpływ stężenia FeCl_3 i CuCl_2 na roztworzenie srebra; temp. 50 C, $\Sigma[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$.

- 1- 10^{-2}M FeCl_3 ,
- 2- 10^{-3}M CuCl_2
- 3- $10^{-3}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$
- 4- 10^{-2}M FeCl_3 ,
- 5- $10^{-2}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$

Fig. 2. Effect of FeCl_3 and CuCl_2 concentration on the digestion of silver; 50 C, $\Sigma[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$.

Najlepsze roztworzenie srebra osiągano w roztworach będących mieszaniną chlorku żelaza (III) i chlorku miedzi(II). Analiza skaningowa powierzchni ługowanego w powyższych roztworach srebra wykazała istotne różnice w strukturze utworzonej na srebrze warstewki produktów przejściowych. Uwidacznia to rysunek 3. W roztworach chlorku miedziowego powierzchnia srebra pokryta jest pojedynczymi aglomeratami cząstek, a w roztworze będącym mieszaniną FeCl_3 i CuCl_2 wyróżnić można nawet pojedyncze kryształy. Natomiast w roztworze chlorku żelaza tworząca się warstewka jest wyraźnie gąbczasta.

Korzystny wpływ jonów Cu(II) na roztworzenie srebra w roztworach FeCl_3 , a także różnice w postaci tworzącej się warstewki produktów pośrednich wyjaśniono przyjmując niżej podany mechanizm roztworzenia srebra



Tworząca się gąbczasta warstewka AgCl całkowicie pokrywa powierzchnię elektrody (rys. 3c). Obserwowany przyrost wylugowanego srebra (rys. 2, krzywa 4) osiągany jest dzięki dyfuzji jonów chlorkowych oraz jonów żelaza(III) poprzez warstewkę AgCl do powierzchni elektrody, oddyfundowaniu jonów Fe(II) i rozpuszczaniu AgCl z utworzeniem odpowiednich form kompleksowych srebra.

W przypadku gdy obecne są w roztworze jony Cu(II) proces roztworzenia przebiega inaczej - produktami pośrednimi są trudno rozpuszczalne - chlorek srebra i chlorek miedzi(I):



Rys. 3.
Zdjęcie skaningowe
powierzchni elektro-
dy srebrnej po roz-
twarzaniu jej w nast-
ępujących roztwo-
rach w 50°C (powie-
kszenie x 3000).

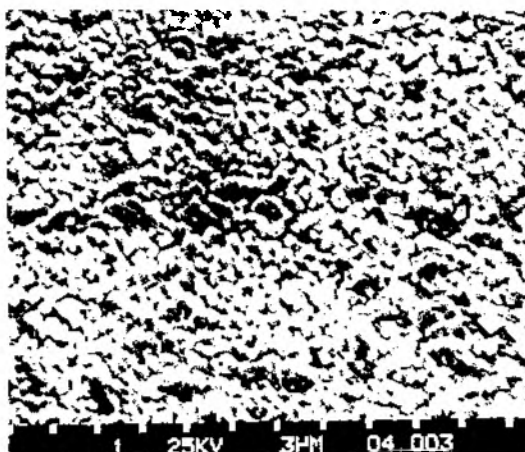
a) 10^{-2} M CuCl_2 ,

b) 10^{-2} M FeCl_3 + 10^{-9} M
 CuCl_2

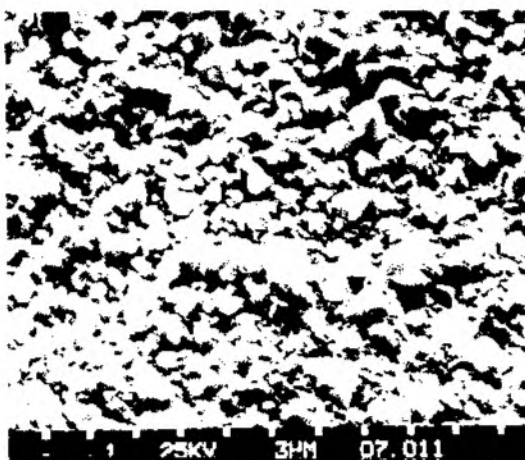
c) 10^{-2} M FeCl_3

Fig. 3.
Scanning electrode
micrograph of the
silver surface after
digestion in the
following solutions
at 50°C (magnif.
x 3000)

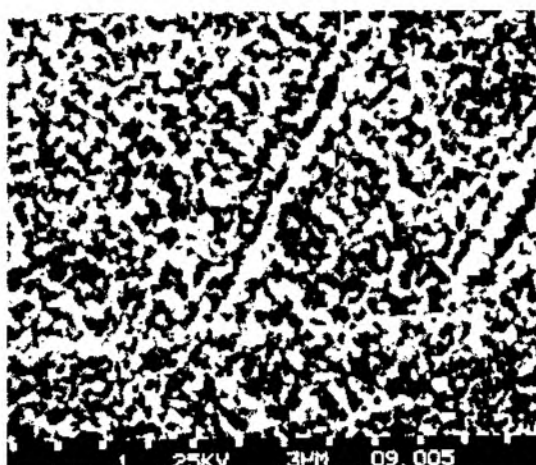
A



B



C



Chlorek miedzi(II) łatwo ulega reakcji dysproporcjonowania [8]:



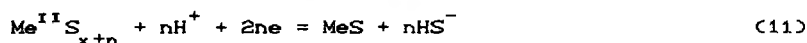
tworząc drobne skupiska cząsteczek miedzi Cu_d . Cząsteczki te zgodnie z uprzednio prowadzonymi rozważaniami charakteryzują się niskim potencjałem i stąd ich właściwości redukcyjne w stosunku do AgCl :



Tworzące się na powierzchni warstwy produktów przejściowych srebro Ag_d w stanie zdyspergowanym reaguje z jonami Fe(III) i Cu(II) zgodnie z reakcją (8), a powstający chlorek srebra z jonami chlorkowymi tworzy odpowiednie rozpuszczalne kompleksy AgCl_{n+1}^{n-} (reakcja 7). Tworzącą się w wyniku reakcji (8) warstwę produktów przejściowych nazwać można "warstwą dynamiczną". Dynamiczny charakter warstewki polega na ciągłym "wypompowywaniu" chlorku srebra tworzącego się na powierzchni elektrody przez drobne cząstki miedzi metalicznej, tworzeniu klasterów srebra, a następnie reagowaniu utworzonych klasterów srebra z jonami Fe(III) i Cu(II) zawartymi w roztworze roztwarzającym.

5. Warstewki produktów przejściowych na powierzchni ługowanych minerałów siarczkowych

Zgodnie z założeniami Nicola [9] obecność w minerałach siarczkowych niestechiometrycznych związków typu $\text{Me}_x^{\text{II}}\text{S}_{x+n}$ powoduje, że rozpuszczanie ich zachodzi zgodnie z reakcjami:

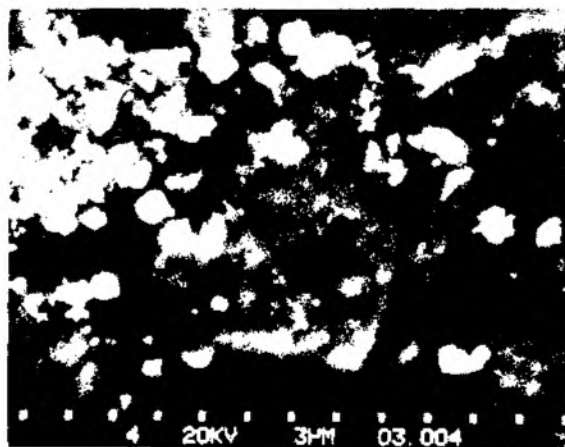


Reakcja rozpuszczania takich minerałów hamowana jest na skutek powstawania elementarnej siarki, która blokuje powierzchnię rozpuszczanego ziarna minerału:



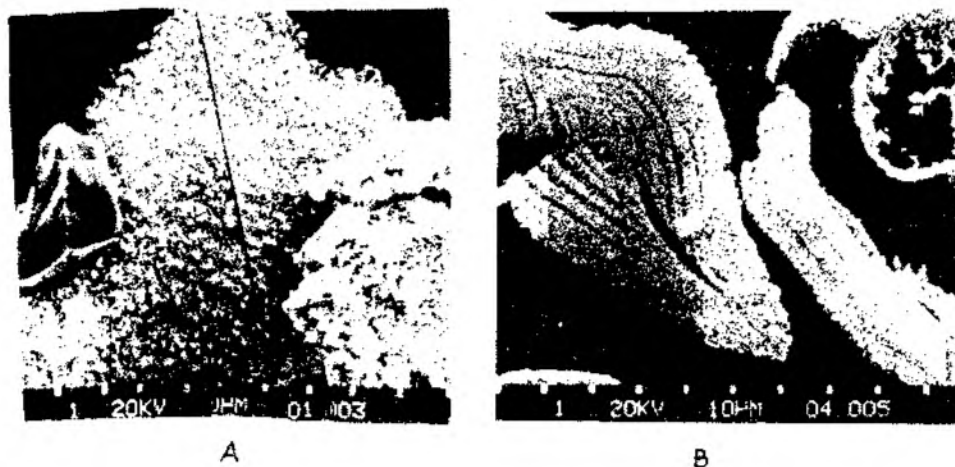
Niekorzystny proces powstawania warstewki siarki elementarnej można wyeliminować prowadząc ługowanie przy tak niskim potencjale redoks roztworu by uniemożliwić ón przebieg reakcji (13) i (14). W takich warunkach uzyskuje się praktycznie całkowite rozpuszczenie ługowanych minerałów siarczkowych. Pokazane to zostało w cyklu prac dotyczących ługowania sfalerytu, pirytu, chalkopirytu i syntetycznego Ag_2S w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych [10-13].

Ługowanie siarczków w roztworach kwasu solnego charakteryzującym się niskim potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym pozwala na osiągnięcie



Rys. 4. Zdjęcie skaningowe ziaren chalkopirytu po ługowaniu w warunkach redukcyjnych (powiększenie x 3000)

Fig. 4. SEM photograph of chalcopirite grains after leaching under reductive conditions (magnified x 3000)



A

B

Rys. 5. Zdjęcia skaningowe siarczku srebra po ługowaniu w warunkach redukcyjnych (powiększenie x 3000) a) - ziarno, b) - zgląd metalograficzny.

Fig. 5. SEM photograph of silver sulphide after leaching under reduction conditions (magnified x 3000) a) - grains, b) - polished cross-section.

dwóch efektów. Pierwszym efektem jest wyeliminowanie tworzenia się na powierzchni ziarna minerału warstewki produktu przejściowego jakim jest siarka elementarna. Drugim zjawiskiem mającym miejsce podczas ługowania siarczków metali w warunkach redukcyjnych jest redukcja jonów tych metali, których potencjał normalny jest wyższy od potencjału redoks roztworu ługującego. Jony metali których możliwa jest redukcja do metalu mogą pochodzić bądź z samego siarczku ługowanego bądź mogą być dodawane do roztworu ługującego w celu zwiększenia efektywności ługowania [14]. Drobne cząstki metalu powstającego w procesie redukcji pozostają częściowo w roztworze ługującym a częściowo osadzają się na powierzchni ługowanego minerału siarczkowego. Przy czym osadzanie cząstek metalu szlachetnego na powierzchni siarczku zależy od potencjału peszanego charakterystycznego dla określonego siarczku w określonym roztworze.

W prezentowanej pracy zwrócono uwagę na wyniki analizy skaningowej powierzchni ziarn naturalnego chalkopiryty i syntetycznego siarczku srebra ługowanych roztworami kwasu solnego o potencjale redoks około -220mV (SHE) [13]. W przypadku chalkopiryty na podstawie przeprowadzonej mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono, że w czasie ługowania na powierzchni ziaren chalkopiryty pojawiają się skupiska miedzi metalicznej. Przedstawia to rys.4. Średnicę utworzonych skupisk cząstek miedzi można jedynie oszacować jako wielkości nie przekraczające 50\AA .

W przypadku ługowania syntetycznego siarczku srebra (roztwór jak wyżej) analizie SEM poddano wyredukowane srebro w postaci dwóch próbek. Jedną stanowi produkt bezpośrednio po ługowaniu Ag_2S , druga próbka był przygotowany z tegoż produktu zgład metalograficzny. Uzyskane zdjęcia skaningowe przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Wyniki analizy zarówno SEM jak i dokonane mikrosondą rentgenowską są następujące

- 1) uzyskany po ługowaniu Ag_2S produkt stanowi czyste srebro (siarki nie wykryto) w postaci aglomeratów,
- 2) wielkość poszczególnych aglomeratów srebra odpowiada w przybliżeniu średniej wielkości ziarna Ag_2S poddawanego ługowaniu,
- 3) aglomeraty utworzone są przez drobne bardzo regularne skupiska srebra, których średnica nie przekracza 100\AA .

Przedstawione wyżej wyniki analizy produktów przejściowych jak i końcowych produktów ługowania w warunkach redukcyjnych chalkopiryty i siarczku srebra wskazują na tworzenie się w wyniku procesu redukcji drobnych skupisk cząsteczek miedzi i srebra. Wyznaczono średnice tych skupisk są na tyle małe, że można traktować je jako fazę dyspergowaną o specyficznych właściwościach elektrochemicznych niższa wartość potencjału elektrochemicznego układu:

Me_d (w stanie zdyspergowanym) | Me^{z+} w porównaniu do potencjału elektrochemicznego układu Me_{nd} (w stanie niezdypergowanym) | Me^+ . Cniżenie

potencjału elektrochemicznego zależy od średnicy utworzonych skupisk atomów czy to srebra czy miedzi. Jeżeli do tworzących się w roztworach chlorków klasterów srebra odnieść można wyznaczoną doświadczalnie w paragrafie 3 prezentowanej pracy wartość potencjału wynoszącą -360mV (SCE), to wartość ta jest na tyle mała, że tworzące się skupiska cząstek srebra powinny odgrywać istotną rolę w stabilizacji warunków redukcyjnych ługowania. Rola klasterów metali szlachetnych w stabilizacji warunków redukcyjnych ługowania siarczków może być dwójaka. Klasterki takie z uwagi na niski potencjał elektrochemiczny są silnymi czynnikami redukującymi i mogą skutecznie zapobiegać reakcjom tworzenia siarki elementarnej dostarczając potrzebne do reakcji (11) elektrony. Ponadto klasterki srebra czy miedzi mogą powodować wypieranie wodoru z wody wg reakcji:



Przebieg reakcji (15-17) powoduje, że ziarna minerałów na których znajdują się drobne skupiska wyredukowanej miedzi czy srebra pozostają podczas ługowania jakby w ochronnej atmosferze wodoru. Taka rola tworzących się na powierzchni minerałów siarczkowych skupisk czy to srebra czy miedzi wydaje się być istotna w tych procesach dla których, potwierdzono korzystny wpływ powyższych jonów dodawanych do roztworów ługujących na wydajność ługowania [14].

6. Podsumowanie

W pracy przedstawiono rozważania teoretyczne dotyczące różnicy potencjałów redoks między układami $\text{Me}_d/\text{Me}^{z+}$ a $\text{Me}_{nd}/\text{Me}^{z+}$ gdzie metal występuje bądź w stanie zdyspergowanym w postaci klasterów bądź w stanie niezdypergowanym. Zgodnie z rozważaniami Pilletha i Hengleina [2,3] w skrajnym przypadku potencjały układów Ag_d/Ag^+ i Cu_d/Cu^+ mogą wynosić odpowiednio $-1,8\text{V}$ i $-2,7\text{V}$ vs SHE. Obniżenie wartości potencjałów elektrochemicznych powyższych układów zależy od promienia tworzących się klasterów. Znaczne obniżenie wartości potencjałów występuje już wówczas gdy promień tworzących się skupisk metalu jest mniejszy niż 100\AA .

Celem potwierdzenia rozważań teoretycznych przedstawiono wyznaczoną doświadczalnie wartość potencjału elektrody srebrnej aktywowanej wolamperometrycznie w kwaśnych roztworach chlorków ($1\text{M HCl} + 3\text{M NaCl}$). Wartość potencjału elektrody srebrnej poddawanej kilkakrotnej polaryzacji anodowo-katodowej zmieniała się od -190mV aż do wartości

-380mV/SCE). Ta niska wartość potencjału elektrochemicznego aktywowanej elektrody srebrnej świadczy o powstawaniu na powierzchni elektrody małych skupisk cząstek srebra. Drobne skupiska cząstek srebra tworzą się w wyniku katodowej redukcji produktów (AgCl , AgCl_2^-) powstających w procesie anodowym. Potwierdzając zatem analizą SEM obecność małych skupisk cząstek czy to srebra czy miedzi na powierzchni roztwarzanego litego srebra oraz na ziarnach ługowanych minerałów i uwzględniając specyficzne właściwości utworzonych klastrów podjęto próbę wyjaśnienia:

- wpływu jonów miedzi(II) na intensyfikację procesu roztwarzania srebra w chlorkowych roztworach utleniaczy (FeCl_3),
- wpływu związków miedzi i srebra dodawanych bądź obecnych w roztworach ługujących na wydajność ługowania minerałów siarczkowych.

I tak, w przypadku roztwarzania srebra zaproponowano istnienie na powierzchni srebra "dynamicznej" warstewki produktów przejściowych CuCl , Cu_2 , Ag_2 , AgCl , które dzięki wzajemnemu reagowaniu prowadzą do ciągłego odsłaniania roztwarzanej powierzchni srebra. W przypadku ługowania minerałów siarczkowych obecność na powierzchni ługowanych ziarn klastrów czy to miedzi czy srebra z uwagi na ich obniżoną wartość potencjału elektrochemicznego powoduje powstawanie wokół ziarna minerału ochronnej strefy redukcyjnej, która nawet w roztworach utleniaczy nie dopuszcza do tworzenia się na powierzchni ziarna blokującej warstewki siarki (wg reakcji 13,14).

Literatura

1. J. Bourdon, "Growth and Properties of metal clusters", Elsevier, Amsterdam, 1980.
2. A. Henglein, The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (A γ - radiolysis study), Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 556(1977).
3. W. J. Plieth, Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in surface enhanced., J. Phys. Chem. 86, 3166-3170 (1982).
4. J. Konstantinov, J. Malinowski, Size and developability of latent image specks., J. Photogr. Sci., 23, 1(1975).
5. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, New York, 1982.
6. H. Angerstein-Kozłowska, Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep. Part III. Monolayer formation by a nucleation and growth mechanism, B. E. Conway, J. Klingner, J. Electroanal. Chem. 87, 301-320(1987).
7. B. Kołodziej, Digestion of silver in acidic ferric chloride and copper chloride solutions., Hydrometallurgy, 20, 219-233(1988).
8. K. Shaw, J. H. Espenson, Reaction involving copper(II) in perchlorate

- solution., Inorg.Chem. 7, 1619(1968).
9. P. D. Scot, M. J. Nicol, National Institute of Metallurgy, Report 1958, Randburg 1976.
10. B. Kołodziej, Z. Adamski, Wpływ tytanu na ługowanie sfalerytu roztworami kwasu solnego w temperaturach podwyższonych., Fizykochem. Problem. Mineralurgii, 18, 293-301(1987).
11. B. Kołodziej, Z. Adamski, Roztworzenie pirytu w roztworach kwasu solnego w obecności tytanu., Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 20, 239-250(1988).
12. B. Kołodziej, Z. Adamski, Dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solution under reduction conditions., Hydrometallurgy, 24, 393-406(1990).
13. B. Kołodziej, Z. Adamski, Wzbogacanie polimetalicznych surowców siarczkowych metodą ługowania w warunkach redukcyjnych., Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 22, 161-171(1990).
14. J. D. Miller, H. Q. Portillo, Silver catalysis in ferric sulfate leaching of chalkopiryte., XII International Mineral Processing Congress, Warszawa 1979, 691-742.

Abstract

Kołodziej B., Adamski Z., 1991. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in digestion of metal and sulphide metals. Physicochemical Problems of Mineral Processing; 24 (159-171 (Polish text)).

On the basis of equations describing the shift of the redox potential of small metal particles with size, the electrochemical properties of these particles are discussed. The influence of these properties on the potential of the silver electrode after the voltamperometric activation in acidic chloride solution was presented. The results are used to explain observation in connection with

- the greater effectiveness of digestion of silver in CuCl_2 or $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3$ solutions than in the case of FeCl_3 solution.
- the influence of the presence of copper and silver compounds in leaching solutions on the intensification of dissolution process of the sulphide minerals.

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Колодзей, З. Адамски, 1991. Электрохимические свойства небольших скопления атомов металлов и их роль в растворении металлов сульфидов металлов. Физикохимические вопросы обогащения. 24: 159-171.

В работе представлено электрохимические свойства небольших скопления атомов металлов. Доказано влияние вольтамперометрической активации серебрянного электрода в концентрированных растворах хлорида на понижение его равновесного потенциала. На основе SEM-анализа доказан возникновение небольших скопления частиц серебра и меди на поверхность растворяющегося серебра и зернах выщелачиваемых сульфидов серебра меди. На основе электрохимических свойств небольших скопления атомо металлов объяснено влияние ионов меди и серебра на интенсификации процесса выщелачивания серебра и сульфидов металлов.

Krzysztof WIERZCHOWSKI*
Jerzy SABLİK*

WARTOŚCI KRYTYCZNE SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNI POLSKICH WĘGLI KAMIENNYCH OKREŚLONE METODĄ "FILM FLOTATION"

Przedstawiono wyniki badań metodą "film flotation" wartości krytycznych swobodnej energii powierzchni polskich węgli kamiennych o różnym stopniu zmetamorfizowania. Stwierdzono, że wartości tej energii zależą od stopnia uwęglenia i mieszczą się w granicach od około 50 mJ/m^2 do około 56 mJ/m^2 w przypadku węgla typu 31.1 oraz od około 42 mJ/m^2 do około 45 mJ/m^2 dla węgla wyżej uwęglonych.

1. Wstęp

Flotacja stanowi proces, u podstaw którego leży wykorzystanie zróżnicowanych własności powierzchniowych ciał stałych, stąd poznanie tych własności umożliwia wpływ na przebieg tego procesu. Węgiel kamienny należy do ciał stałych, których struktura chemiczna i w następstwie struktura energetyczna powierzchni jest złożona i zależna od wielu czynników zmiennych takich jak wiek węgla, warunki metamorfizacji, zawartość rozproszonych minerałów nieorganicznych, oddziaływań atmosfery i inne. Jednym z najważniejszych parametrów umożliwiających charakterystykę powierzchni węgla jest swobodna energia powierzchni (napiecie powierzchniowe), mogąca mieć charakter dyspersyjny (składowa dyspersyjna) lub polarny (składowa niedyspersyjna). Mimo iż wartości swobodnej energii powierzchni węgla lub jej składowe wyznaczane były wielokrotnie [Parek et al. 1978, Applan et al. 1984, Sablik 1985, Staszczuk et al. 1986, Jańczuk et al. 1988, Wójcik et al. 1988, Zisman et al. 1952, 1954, Fuerstenau et al. 1987, 1988, Chibowski et al. 1989], wciąż istnieją rozbieżności zarówno co do wartości tej energii jak i jej charakteru. Utrudnia to jednoznaczna interpretację wyników flotacji węgla, a szczególnie wyjaśnienie różnicy w aktywności flotacyjnej węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania.

* Główny Instytut Górniczo-Kohaliczny, Katowice, pl. Gwarków 1

Wielu autorów obliczało wartości swobodnej energii powierzchni wykorzystując pomiary granicznych kątów zwilżania. Stosując taką metodę Aplan i współpracownicy [1978, 1984] oraz Wójcik i współpracownicy [1988] wykazali, że wartości swobodnej energii powierzchni węgla wynoszą średnio około 50 mJ/m^2 . Stwierdzono ponadto występowanie na powierzchniach przebadanych węgla swobodnej energii o charakterze niedyspersyjnym. Wartości energii powierzchniowej opublikowane w pracy Wójcika i współpracowników [1988] wynoszące od około 40 mJ/m^2 do około 52 mJ/m^2 są zbliżone do wartości stwierdzonych przez autora tego sposobu charakteryzowania własności powierzchniowych ciał stałych Zisman [1952, 1964] ($43 \pm 50 \text{ mJ/m}^2$).

Wartości swobodnej energii powierzchni niektórych węgla kamiennych większe od 60 mJ/m^2 a w niektórych przypadkach nawet od 70 mJ/m^2 zaprezentowano w pracach Sablika [1985] oraz Jańczuka i współpracowników [1988]. Chibowski i Hołysz [1989] wykorzystali do wyznaczania składowych dyspersyjnej i niedyspersyjnej swobodnej energii powierzchni wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego. Dla węgla kamiennego o średnim uwęgleniu uzyskali wartości równe odpowiednio $53,7 \text{ mJ/m}^2$ i $16,5 \text{ mJ/m}^2$.

Fuerstenau i Williams [1987] opracowali metodę "film flotation", która umożliwia wyznaczanie średniego krytycznego napięcia powierzchniowego węgla oraz wartości minimalnych i maksymalnych tego napięcia. Dla przebadanych przez nich węgla wartości średniej krytycznej swobodnej energii powierzchni wynosiły 38 mJ/m^2 i 45 mJ/m^2 .

W dalszym ciągu niniejszego opracowania przedstawiono wyniki badań metodą "film flotation" średniego krytycznego napięcia powierzchniowego polskich węgla kamiennych o różnym stopniu zmetamorfizowania oraz dyskusję uzyskanych wyników.

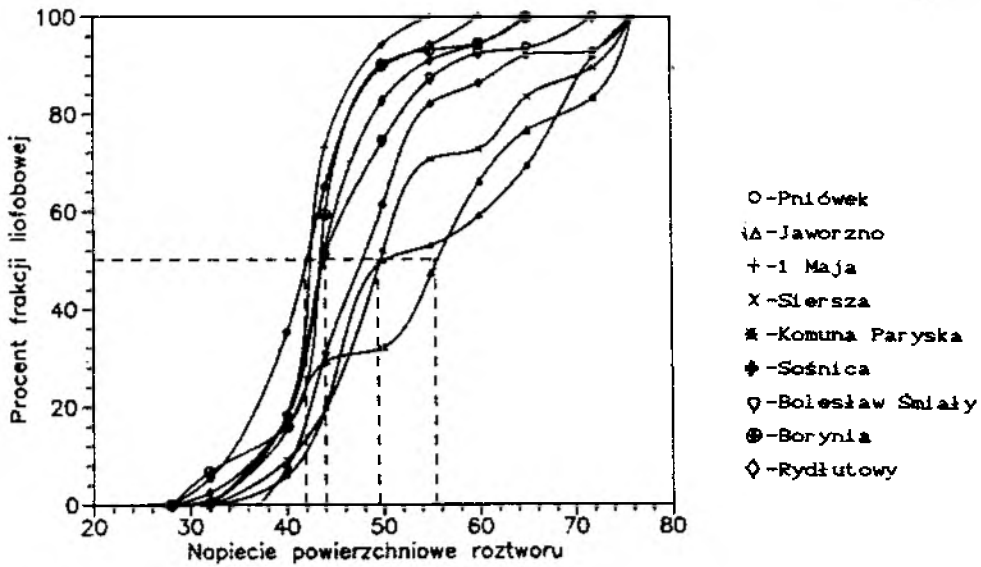
2. Część doświadczalna

Badania przeprowadzono na próbkach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania pochodzących z kopalń: Jaworzno, Siersza, Komuna Paryska, Sośnica, Bolesław śmiały, Rydułtowy, Pniówek, i 1 Maja.

Ogólną charakterystykę chemiczno-technologiczną wymienionych węgla przedstawiono w tabelicy 1. Węgla te różnią się między sobą stopniem zmetamorfizowania, co znajduje odbicie w ich składzie chemicznym. Zawartość węgla pierwiastkowego w tych węglach zmienia się od 76,3 % do 88,6 %, a zawartość części lotnych odpowiednio od 44,0 % do 24,0 %.

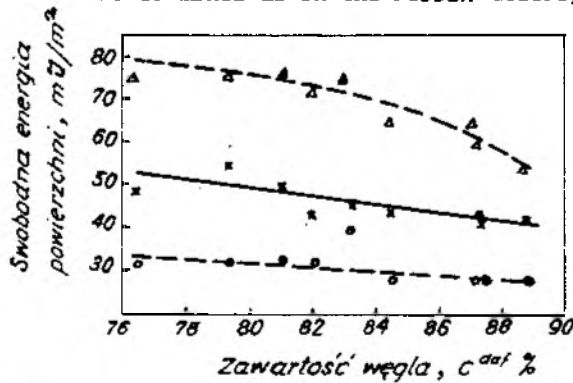
Doświadczenia wykonano na próbkach o uziarnieniu $0,3 \pm 0,2 \text{ mm}$ otrzymanych przez zmielenie większych brył węgla pobranych w wyżej wymienionych kopalniach oraz wysianie.

Metoda "film flotation" wyznaczania swobodnej energii powierzchni



Rys. 1.
Krzywe hydrofobowości węgla, otrzymane metodą "film flotation".

Fig. 1.
Hydrophobicity distribution curves of coal found by the method of film flotation (notations of mines as in the Polish description)



Rys. 2.
Zależność $\bar{\gamma}_c$, γ_{cmin} , i γ_{cmax} od stopnia zmetamorfizowania węgla.

- Δ - wartości energii maksymalne
- X - wartości średnie krytyczne
- O - wartości minimalne

Fig. 2.
Relation between $\bar{\gamma}_c$, γ_{cmin} , and γ_{cmax} and the metamorphism grade of coal.

- Δ - maximum values (γ_{cmax})
- X - mean critical values ($\bar{\gamma}_c$)
- O - minimum values (γ_{cmin})

węgla polega na umieszczeniu na powierzchni szeregu roztworów o malejącym napięciu powierzchniowym, monowarstwy ziarn węglowych. Część ziarn natychmiast tonie, a pozostałe utrzymywane są na powierzchni cieczy dzięki siłom kapilarnym. Ziarna te po odwodnieniu i wysuszeniu były ważone dla określenia ich wychodu. Użycie szeregu roztworów o różnym napięciu powierzchniowym pozwala znaleźć roztwór o takim napięciu powierzchniowym w którym wszystkie ziarna pływają oraz roztwór w którym wszystkie ziarna utoną.

3. Wyniki badań

Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunku 1 jako krzywe skumulowanego wychodu frakcji liofobowej w funkcji napięcia powierzchniowego roztworu rozdzielającego. Jak wynika z przebiegu krzywych na powierzchniach zastosowanych roztworów ziarna każdej próbki ulegają podziałowi według zwilżalności (hydrofobowości). We wszystkich przypadkach występują ziarna o najmniejszej swobodnej energii powierzchniowej γ_{cmin} (najbardziej hydrofobowe), ziarna o największej swobodnej energii powierzchni γ_{cmax} (najmniej hydrofobowe) i ziarna, których swobodna energia powierzchni mieści się między tymi wielkościami skrajnymi. Można zatem mówić o pewnym rozkładzie ziarn według ich swobodnej energii powierzchniowej (hydrofobowości) dla danego węgla. Dla każdego przypadku można wyznaczyć średnią krytyczną swobodnej energii powierzchni γ_c charakteryzującą całą próbkę. Przebieg krzywych na rysunku 1 pomiędzy γ_{cmin} i γ_{cmax} jest różny i charakterystyczny dla węgla pochodzących z różnych kopalń. Wartości minimalne swobodnej energii powierzchni dla większości przebadanych węgla mieszczą się w przedziale $28 \pm 34 \text{ mJ/m}^2$, a wartości maksymalne w przedziale $55 \pm 78 \text{ mJ/m}^2$. Wyznaczone wartości minimalne, maksymalne i średnie krytyczne swobodnej energii powierzchni przedstawiono na rysunku 2 w funkcji stopnia zmetamorfizowania węgla za miarę, którego przyjęto zawartość węgla pierwiastkowego w stanie bezpopiołowym. Analiza tak przedstawionych wyników badań wykazuje charakterystyczne zależności wartości swobodnej energii powierzchniowej węgla, od stopnia jego uwęglenia. Wartości minimalnej swobodnej energii powierzchniowej poszczególnych węgla są do siebie zbliżone i wynoszą dla węgla wyżej uwęglonych około 28 mJ/m^2 oraz około 32 mJ/m^2 dla węgla niskozmetamorfizowanych. Wielkości maksymalne swobodnej energii powierzchni węgla istotnie maleją ze wzrostem uwęglenia od około 78 mJ/m^2 dla węgla niskozmetamorfizowanych do około 55 mJ/m^2 dla węgla wyżej uwęglonych. Powoduje to, że dystrybuanty rozkładów tych ostatnich na rysunku 1 są bardziej strome, a wartości energii poszczególnych ziarn bardziej skupione wokół średniej wartości wartości krytycznej. Obliczenia statystyczne dla przebadanych węgla

Tablica 1.
Charakterystyka węgla użytych do badań.

KOPALNIA	Typ węgla	Zawartość popiołu A ^a ; %	Zawartość części lotnych %	Zawartość węgla C ^{daf} ; %	Zawartość (O+N) ^{daf} %
Slersza	31.1	5.47	44.0	76.3	18.5
Komuna Paryska	31.1	6.63	40.1	80.9	12.1
Jaworzno	31.1	4.27	40.2	79.3	14.8
Bolesław Śmiały	33	9.67	43.5	81.9	10.7
Sośnica	33	3.77	36.1	82.9	9.5
Rydułtowy	34	9.64	35.7	84.5	9.2
Borynia	35	8.00	29.0	87.0	5.6
Pniówek	35	1.97	30.6	87.1	7.3
1 Maja	35	2.36	24.1	88.6	6.1

wykazują, że współczynnik korelacji prostoliniowej pomiędzy wartościami średniej krytycznej swobodnej energii powierzchni, a zawartościami węgla w stanie bezpopiołowym wynosi około 82 %.

4. Dyskusja wyników badań

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają niewątpliwie formowane wcześniej [Wójcik et al. 1988, Jańczuk et al. 1988] wnioski o energetycznej niejednorodności powierzchni węgla. Dowodzi tego charakterystyczny rozkład populacji badanych ziarn według zmieniającej się wartości energii powierzchniowej. Jest to szczególnie widoczne w przypadku węgla niskozmetamorfizowanych, dla których przedział zmienności tej energii jest stosunkowo szeroki, a udział ziarn o wysokiej energii powierzchniowej duży. Wyznaczone wartości γ_c dla węgla typu 31.1 mieszczą się w przedziale 50+56 mJ/m^2 , a dla węgla typu 33+35 w przedziale 42+45 mJ/m^2 . Zaprezentowane wyniki wskazują na ujemną korelację pomiędzy wielkością średniej krytycznej energii powierzchniowej, a stopniem uwęglenia. Fakt ten mimo, że niezgodny z wynikami pomiarów wartości energii powierzchniowej innymi metodami wydaje się jednak, tłumaczyć małą aktywność flotacyjną węgla niskozmetamorfizowanych. Przeprowadzone przez Fuerstenau'a i współpracowników [1987, 1988] badania swobodnej energii powierzchni węgla po ich utlenieniu wykazują jej wzrost proporcjonalny do wielkości wzrostu utlenienia. Niskotemperaturowe utlenianie węgla w pierwszym

etapie polega na wbudowaniu tlenu w centra aktywne węgla [Rusin 1972]. Wynika z tego, że prawdopodobnie za wzrost swobodnej energii powierzchni utlenionego węgla odpowiedzialne są tlenowe grupy funkcyjne [Fuerstenau et al. 1988]. Grupy takie są obecne w węglach niskowęglonych [Ihnatowicz 1952] i prawdopodobnie one, oraz mniej uporządkowana struktura wewnętrznej substancji węglowej jest przyczyną ich wyższej energii powierzchniowej.

5. Literatura

- Chibowski E., Hołysz L.: 1989, Fuel, 68, 10, 1280-1284
- Fax N.W., Zisman W.A.: 1952, J. Colloid Sci., 7, 428.
- Fuerstenau D.W., Williams M.C.: 1987, Colloids and Surfaces, 22, 87-91
- Fuerstenau D.W., Williams M.C., Narayanan K.S., Diao J.L., Urbina R.H.: 1989, Energy and Fuels, 3, 237-241
- Gutierrez-Rodriguez J.A., Purcell R.J., Aplian F.F.: 1984, Colloids Surfaces 12, 1
- Ihnatowicz A.: Prace Głównego Instytutu Górniczego. Komunikat nr. 125, Katowice 1952
- Jańczuk B., Wójcik W., Białopiotrowicz T.: 1988, C C A C A A. 61, 1, 51-53
- Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: 1988, Przemysł Chemiczny, 2, 67, 76
- Parek B. K., Aplian F.F.: 1978, Recent Developments in Separation Science. Vol. 4, pp. 107-111, CRC Press West Palm Beach, FC.
- Rusin A.: 1972, Koks, smoła, gaz, 17, 161.
- Sablik J.: 1985, Polish J. Chem., 59, 433
- Staszczuk P., Hołysz L., Białopiotrowicz T., Biliński B.: 1986, Przemysł Chemiczny., 65, 158-160
- Williams M.C., Fuerstenau D.W.: 1987, Int. J. Min. Process, 20, 153
- Wójcik W., Białopiotrowicz T., Jańczuk B.: 1988, Fuel, 67, 688-692
- Zisman W.A.: 1964, Contact Angle, Wettability and Adhesion Advances in Chemistry, (F.M. Fowkes Ed.) Series 43, A.C.S., Washington

Abstract

Wierzchowski K., Sablik J., 1991, Critical values of free surface energy of Polish coals found by the film flotation method. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 24, 173-178 (polish text).

The results of investigation of the surface free energy of Polish coals by the film flotation method are presented. It has been found that the values of the energy depend on the degree of coalification and are equal to from 50 mJ/m^2 to 56 mJ/m^2 for subbituminous coals (according to Polish classification 31.1 type), and from 42 mJ/m^2 to 45 mJ/m^2 for coals of higher degree of metamorphism (33 through 35 types).

Robert A. WAJSZCZUK*

Witold A. CHAREWICZ*

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH Al-Co METODĄ REDUKCJI CIŚNIENIOWEJ WODOREM Z ROZTWORÓW SIARCZANOWO-OCTANOWYCH KOBALTU(II)

Przedstawiono badania nad kinetyką redukcji kobaltu(II) z wodnych roztworów siarczanu kobaltu zawierających octany i proszek glinowy. Zbadano wpływ temperatury, pH, szybkości mieszania, ciśnienia parcjalnego wodoru oraz powierzchni katalizatora i stężenia octanów na przebieg redukcji kobaltu(II), a także na jakość otrzymanych proszków kompozytowych glinowo-kobaltowych. Wyznaczono następujące optymalne parametry redukcji kobaltu(II) z badanych roztworów: $T=453K$, wyjściowa wartość pH 6.2, $P(CH_2)$ -30 atm, $[Co(II)] : [CH_3COO^-] = 0.50 : 1.25$, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l, szybkość mieszania roztworu - 450 obr/min. W tych warunkach obserwowano wysoką szybkość redukcji, nieznaczna hydrolizę kobaltu(II) oraz dobrą jakość otoczek kobaltowych.

Wprowadzenie

W metodach hydrometalurgicznych poza takimi sposobami wydzielenia metali z roztworów ich soli jak cementacja, elektroliza i strącanie trudno rozpuszczalnego osadu, nabiera ostatnio znaczenia metoda redukcji przy zastosowaniu wodoru pod ciśnieniem. Odpowiednie dobranie wyjściowego stężenia soli redukowanego metalu, temperatury, ciśnienia wodoru oraz pH umożliwi stworzenie dogodnych warunków do wytrącenia metalu. Warunkiem koniecznym jest, aby potencjał elektrochemiczny był wyższy dla redukowanego metalu niż dla wodoru. Istotą procesu jest redukcja jonów danego metalu do postaci metalicznej oraz utlenianie się wodoru rozpuszczonego w roztworze wraz z towarzyszącym temu procesowi stopniowemu zakwaszaniu się środowiska reakcji (Łętowski, 1975).

Wydzielanie metali z wodnych roztworów ich soli metodą ciśnieniowej redukcji wodorem jest stosowane na skalę przemysłową w wielu krajach (Łętowski, 1975; Bolewski, 1984). Chemia i termodynamika otrzymywania miedzi, niklu, kobaltu oraz kadmu tą metodą zostały szeroko opisane

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

przez Schaufelbergera (1956), który prowadził redukcje z roztworów amoniakalnych w temperaturach od 423 K do 493 K, przy ciśnieniach parcjalnych wodoru od 18 atm do 36 atm. Początkowe stężenie metalu w roztworze wynosiło od kilkunastu do kilkuset g/l, zaś redukcje trwały od 30 do 120 min. Schaufelberger opisał szczegółowo wpływ różnych czynników fizykochemicznych zarówno na szybkość redukcji jak też na jakość otrzymywanych proszków metalu, a ponadto przeanalizował wpływ rodzaju soli zredukowanego metalu oraz czynników kompleksujących na redukcję niklu i wskazał na konieczność stosowania substancji buforujących oraz kompleksujących dla przeciwdziałania hydrolizie metalu i utrzymania pH w zakresie odpowiadającym optymalnej szybkości redukcji.

Proces redukcji metalu z roztworu jego soli wymaga stosowania katalizatorów aktywujących wodor. Dobrymi właściwościami katalitycznymi charakteryzują się m.in. proszki: Ni, Co, Cu, Cr_2O_3 , grafit koloidalny oraz antrachinon i alizaryna (Łętowski, 1975). Katalityczne właściwości stwierdzono również w przypadku KCN i związków zawierających siarkę np: Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, tioacetamid, tioacetanilid (Kunda, Hitesman, 1979).

W literaturze światowej jest szereg publikacji poświęconych mechanizmowi katalitycznej aktywacji wodoru. Kaneko i Wadsworth, (1956) badali redukcję kobaltu(II) z roztworów amoniakalno--siarczanowych w temperaturach od 423 K do 518 K i pod ciśnieniem cząstkowym wodoru od 10 atm do 54 atm. Stosowali oni jako katalizator grafit koloidalny o bardzo dużej powierzchni właściwej. Stwierdzili, że dominującym etapem redukcji jest tworzenie się przejściowego kompleksu złożonego z diamino-Co(II) i wodoru atomowego. Z kolei Courtney, (1957) nie obserwował redukcji kobaltu(II) z roztworów amoniakalno-siarczanowych w obecności katalizatora grafitowego nawet po 9-cio godzinnym procesie.

Wimber i Wadsworth (1961) badali kinetykę redukcji kobaltu (II) katalizowanej kwasem chloroplatynowym z roztworów siarczanu kobaltowego zawierającego dwukrotny molowy nadmiar octanu amonowego jako czynnika buforującego. Etapem kontrolującym badany proces w temperaturach od 443 K do 505 K i pod ciśnieniem wodoru od 8 atm do 56 atm okazało się tworzenie kompleksu przejściowego $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{--2\text{H}}$ na powierzchni szkła, z którego wykonane było naczynie reakcyjne.

Needs i Burkin (1975) opisali kinetykę redukcji kobaltu (II) w roztworze siarczanu kobaltu(II) zawierającym siarczan amonowy i amoniak. Zbadali oni proces aktywacji wodoru stosując takie katalizatory jak: koloidalny grafit, koloidalny pallad, Na_2S , nikiel Raney'a, proszki Co, Ni, Al_2O_3 , MgO, oraz katalizatory mieszane takie jak: Pd/MgO, Pd/ Al_2O_3 . Wykazali, że koloidalny grafit, tlenek glinowy, katalizatory mieszane oraz karbonyłek niklu nie są efektywnymi w badanym procesie.

Kunda i Hitesman (1979) zaproponowali nowe katalizatory dla

redukcji kobaltu(II) w roztworze siarczanu kobaltu(II) zawierającym siarczan amonowy i amoniak, badając kinetykę redukcji kobaltu(II) z udziałem substancji, które w swojej budowie zawierały siarkę. Autorzy stwierdzili, że najbardziej efektywnymi są: siarczek amonowy, tioacetamid, sól potasowa kwasu tiooctowego, siarczek sodowy. Istotnym okazał się również wpływ substancji powierzchniowo-czynnych (guma arabska, dekstryny, alizaryna) na przebieg redukcji. W obecności tych związków szybkość redukcji wzrasta od 2-5 krotnie, lecz otrzymane proszki są zanieczyszczone siarką. Mechanizm redukcji kobaltu(II) z roztworów jego soli w obecności różnych katalizatorów nie został dotychczas jednoznacznie opisany.

Od wielu lat obserwuje się tendencję do stosowania katalizatorów stałych (Meedings et al., 1961; Kunda, 1971), które w końcowym efekcie nie zanieczyszczałyby proszku metalicznego, zachowując jednocześnie jego cenne właściwości, które warunkują zastosowanie w wielu dziedzinach. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano dla proszków kompozytowych, otrzymywanych przez powlekanie Fe, Al, Cu, Cr, Ag, W, Mo, WC niklem lub kobaltem (Meedings et al., 1961; Kunda, 1971; Wódka, Charewicz, 1960). Proszki te znajdują ostatnio zastosowanie do natryskiwania plazmowego bądź płomieniowego w celu regeneracji zużytych części maszyn tworząc powłoki bardzo odporne na ścinanie, ścieranie itp. Właściwości tych proszków umożliwiają zastosowanie ich do produkcji ostrzy narzędzi tnących, skrawających, wiertel itp.

Niniejsza praca ma na celu dostarczenie nowych danych na temat szybkości redukcji kobaltu(II) z wodnych roztworów siarczanowo-octanowych, a szczególnie określenie wpływu niektórych parametrów na postać proszków glinowych powlekanych kobaltem oraz znalezienie optymalnych parametrów prowadzenia tego procesu.

Metodyka pomiarowa i aparatura

Badania redukcji kobaltu (II) były prowadzone w autoklawie o pojemności 2 l (LA-200, VEB Autoklaw, Leipzig). Mieszadło, kieszeń termometryczna oraz rurka do pobierania próbek zostały wykonane z teflonu w celu ochrony przed korozją. Roztwór wyjściowy do redukcji umieszczano w naczyniu teflonowym wewnątrz autoklawu. Roztwór ten zawierał: 30 g Co(II)/l (odważonego z czystego $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oraz 18 do 90 g CH_3COO^- /l (odważonego z CH_3COONa cz.d.a.) i był przygotowywany na 24 godziny przed planowanym eksperymentem, w celu ustalenia się warunków równowagi. Odczyn roztworu korygowano w temperaturze otoczenia (ok. 293 K) za pomocą stężonego CH_3COOH (cz.d.a.). Redukcje prowadzono w zakresie wyjściowych wartości pH od 4.2 do 6.4. Katalizatorem był proszek glinowy (Huta "SKAWINA") o wielkości ziaren od 102 do 120 μm , dodawany w ilości

od 7 do 19 g/l. Roztwór wyjściowy ogrzewano w autoklawie do żądanej temperatury (od 433 K do 473 K) w atmosferze azotu (ok. 10 atm), w celu zapobieżenia utlenianiu się jonów kobaltowych. Szybkość ogrzewania wynosiła ok. 1.2 K/min. Po osiągnięciu temperatury reakcji usuwano z autoklawu azot, a następnie wprowadzano wodór pod ciśnieniem z szybkością 0,18 MPa/s. Czas redukcji mierzono od momentu zakończenia wprowadzenia wodoru do autoklawu.

Roztwór podczas redukcji był intensywnie mieszany z szybkością od 250 do 550 obr./min. W określonych odstępach czasu pobierano z autoklawu próbki mieszaniny reakcyjnej (ok. 8 cm³) do specjalnego mikroautoklawu. Próbki przesączało w temperaturze otoczenia i mierzono pH. Stężenie jonów kobaltowych w poszczególnych próbkach przesączało oznaczano metodą spektrofotometryczną, mierząc ekstynkcję niebieskiego kompleksu rodankowego przy długości fali 620 nm (Marczenko, 1979). Stężenie kobaltu(II) oraz pH oznaczano także po zakończeniu redukcji i oziębieniu roztworu do temperatury otoczenia (ok. 293 K). Proszki glinowo-kobaltowe po redukcji filtrowano od pozostałego roztworu, przemywano, suszono, a następnie poddawano analizie sitowej. Grubość oraz strukturę powierzchni powłok kobaltowych określano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego analizując zdjęcia proszków i zglądów proszkowych.

Redukcję kobaltu(II) prowadzono z roztworów siarczanowych zawierających octan sodowy. Octany z powodzeniem spełniają rolę substancji buforujących oraz kompleksujących, nie komplikując układu redukcyjnego tak jak to ma miejsce w przypadku stosowania siarczanu amonowego, amoniaku itp. (Kunda, Hitesman, 1979; Kaneko, Wadsworth, 1956; Courtney, 1957; Wimber, Wadsworth, 1961; Needs, Burkin, 1975). Inną, bardzo istotną zaletą octanów jest ich zdolność do znacznego ograniczenia hydrolizy kationu redukowanego metalu, zwłaszcza przy wartościach pH właściwych dla hydrolizy Ni oraz Co (Latatuev, Vinogradskaya, 1969). Ze względu na szybkość redukcji oraz stopień wydzielenia redukowanego metalu, układy octanowe są porównywalne z układami amonowymi (Wódka, 1990), będąc przy tym mniej toksycznymi i prostymi w stosowaniu. Stosowanie proszku glinowego wynikało z zamiaru otrzymania proszku kompozytowego Al-Co, który znajduje zastosowanie jako materiał podkładowy oraz utwardzający przy regeneracji zużytych części maszyn.

Katalizatory metaliczne oraz związki międzymetaliczne (np: W_2C), spełniają podwójną rolę w procesie redukcji kobaltu(II) z roztworów. Na ich powierzchni zachodzi bowiem proces aktywacji wodoru cząsteczkowego, a ponadto stanowią one rdzeń ziaren otrzymywanego proszku kompozytowego.

Wyniki i dyskusja

Z literatury wiadomo (Łętowski, 1975; Schaufelberger, 1956), że zadawalająca szybkość ciśnieniowej redukcji kationów metali osiąga się w temperaturach od 423 K do 493 K przy ciśnieniu cząstkowym wodoru od 20 atm do 30 atm. W związku z czym na wstępie zbadano wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(II) w temperaturze 453 K przy ciśnieniu cząstkowym wodoru równym 30 atm. Pozostałe parametry, zostały ustalone następująco: ilość stosowanego proszku Al - 13 g/l, szybkość mieszania - 450 obr./min., początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l, stosunek molowy Co(II) : CH_3COO^- = 0.50: 1.00. Wpływ wyjściowej wartości pH redukowanego roztworu na szybkość redukcji kobaltu(II) zilustrowano na rysunku 1, natomiast w tabeli 1 podano odpowiednie dane liczbowe.

Za miarę szybkości procesu redukcji przyjęto wartości stałej szybkości, które obliczano metodą aproksymacji danych doświadczalnych z uwzględnieniem trzech równań modelowych, tj. równania liniowego $c = A + Bt$, wykładniczego $c = Ae^{Bt}$, oraz logarytmicznego $c = A \ln(Bt)$. Najwyższe współczynniki korelacji równe 0.990 ± 0.005 uzyskano dla równania wykładniczego charakterystycznego dla reakcji I-go rzędu. W procesie redukcji kobaltu(II) wodorem (rys.1) wyróżnić można dwa okresy: okres indukcji, gdzie zmiany stężenia Co(II) były niewielkie (nieznaczny wzrost stężenia Co(II) w tym okresie był spowodowany najprawdopodobniej rozpuszczaniem się osadów Co(II)) oraz okres kinetyczny, w którym obserwowano znaczne zmiany stężenia Co(II) w czasie.

Okres indukcji, po którego upływie rozpoczynał się właściwy proces redukcji kobaltu(II) obserwowano w całym badanym zakresie pH. Okres ten zmniejszał się wraz ze wzrostem wartości pH redukowanego roztworu. Zaobserwowano ponadto wytrącanie się różowych osadów w mieszaninie reakcyjnej. Osady te tworzyły się intensywnie w początkowym okresie redukcji, po czym znikaly. Czas utrzymywania się osadu zależał od wartości pH badanego roztworu, np: dla pH 4.6 wynosił on ok. 250 min. zaś dla pH 6.2 tylko 60 min. Po obniżeniu się pH redukowanego roztworu do wartości 3.9 obserwowano z kolei tworzenie się bladoróżowego osadu, co było przyczyną hamowania procesu redukcji. Analiza widm w podczerwieni wykazała, że w początkowym etapie procesu z roztworu wytrąca się osad $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Potwierdzenie tego faktu można znaleźć w pracy (Wimber, Wadsworth, 1961). W końcowym okresie redukcji najprawdopodobniej wytrąca się zasadowy siarczan kobaltawy (Łętowski, 1975).

Badania kinetyczne w omawianym układzie (temperatury podwyższone oraz znaczne ciśnienia wodoru), a zwłaszcza dyskusja wyników były trudne. Wyznaczenie stałych szybkości z zachowaniem wszystkich

Tabela 1

Wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(III).

Table 1

Effect of initial pH value of the feed solution on the rate of cobalt(III) reduction.

	pH	Czas indukcji [s]	Stała $K \cdot 10^4$ [s^{-1}]
1	4.2	9000	0.17
2	4.4	8400	0.56
3	4.6	8400	0.57
4	4.8	7200	0.89
5	5.0	7200	0.95
6	5.2	7200	0.96
7	5.4	6600	0.81
8	5.6	6600	1.00
9	5.8	6600	1.10
10	6.0	6000	1.12
11	6.2	4200	1.56
12	6.4	4800	1.44

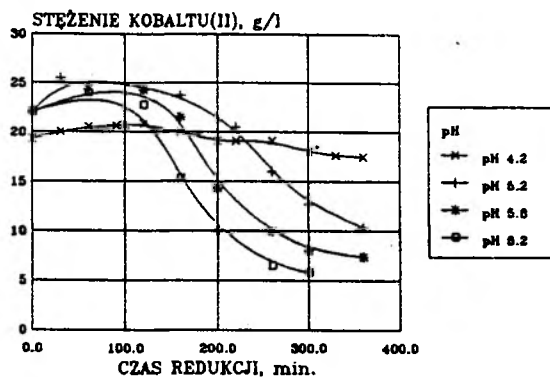
Tabela 2

Wpływ temperatury na szybkość redukcji kobaltu(III).

Table 2

Effect of temperature on the rate of cobalt(III) reduction.

	pH	T [K]	Stała $K \cdot 10^4$ [s^{-1}]	E [KJ/mol]
1	4.8	473	1.40	35.6
		463	1.36	
		453	0.89	
		443	0.46	
		433	0.38	
2	5.4	473	1.16	36.2
		463	0.97	
		453	0.81	
		443	0.32	
		433	0.42	
3	6.2	473	2.11	34.4
		463	1.65	
		453	1.56	
		443	0.58	
		433	0.50	

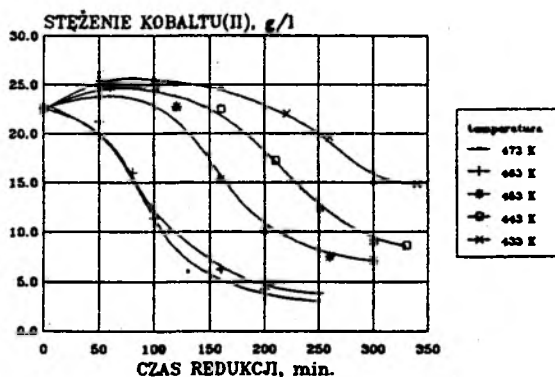


Rys.1

Wpływ wyjściowej wartości pH na szybkość redukcji kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczano-octanowych. (temperatura - 453 K, ciśnienie parcjalne wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, masa proszku glinowego - 13 g, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.1.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions of different pH, ($T = 453 \text{ K}$, $P_{\text{CH}_2} = 30 \text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, initial $[\text{Co(II)}] = 30 \text{ g/l}$, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.5$).



Rys.2

Wpływ temperatury na szybkość redukcji kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczano-octanowych. (pH 6.2, ciśnienie parcjalne wodoru - 30 atm, masa proszku glinowego - 13 g, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, szybkość mieszania - 450 obr./min, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.2.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions at different temperature, (pH 6.2, $P_{\text{CH}_2} = 30 \text{ atm}$, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}] = 0.5$, initial $[\text{Co(II)}] = 30 \text{ g/l}$).

parametrów stałych (oprócz temperatury i szybkości obrotów mieszadła) nie jest możliwe, gdyż w jednej serii pomiarowej zmienia się pH, następuje wytrącanie się i rozpuszczanie osadów, zmienia się powierzchnia katalizatora, a nawet prężność wodoru. Pomiar pH oraz stężenia Co(II) w próbkach wykonywano w temperaturze otoczenia (nie było innej możliwości technicznej) i wyniki te z pewnością odbiegały od wartości rzeczywistych w naczyniu doświadczalnym, a sączenie próbek zawierających osad wносиło dodatkowy błąd. Dlatego też na podstawie wyznaczonych stężeń Co(II) nie można było precyzyjnie obliczać zależności kinetycznych, a w konsekwencji także energii aktywacji, którą można było jedynie "oszacować".

W celu określenia charakteru procesu katalitycznego wybrano trzy wyjściowe wartości pH z przebadanego zakresu tj. 4.8, 5.4, 6.2 i zbadano wpływ temperatury na przebieg szybkości redukcji kobaltu(II). Wpływ temperatury na przebieg redukcji dla wyjściowej wartości pH równej 6.2 został przedstawiony na rysunku 2, natomiast w tabeli 2 zestawiono odpowiednie dane liczbowe, a także oszacowane na ich podstawie energie aktywacji procesu redukcji kobaltu(II). Biorąc pod uwagę niewielką ilość punktów pomiarowych (pięć różnych temperatur), energie aktywacji dla każdej wyjściowej wartości pH oszacowano metodą "najmniejszych kwadratów". Dla każdej serii pomiarowej szybkość redukcji kobaltu(II) wzrasta ze wzrostem temperatury. Oszacowane wartości energii aktywacji (tab. 2) wskazują na charakter kinetyczny procesu w przebadanym obszarze pH.

Podwyższenie ciśnienia parcjalnego wodoru zwiększało szybkość redukcji. I tak, dla $P(\text{H}_2) = 18 \text{ atm}$ (pH 6.2, $T = 453 \text{ K}$, szybkość mieszania - 450 obr./min., masa proszku glinowego - 13 g/l, Co(II) : $\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.5 : 1.0$) stała szybkości reakcji redukcji jest równa $0.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, natomiast dla $P(\text{H}_2) = 30 \text{ atm}$ wynosi ona $1.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Zbadano również wpływ szybkości mieszania (od 250 do 550 obr./min) oraz masy katalizatora (od 7 do 19 Al g/l) na przebieg ciśnieniowej redukcji kobaltu(II). Stwierdzono, że w w/w zakresie szybkości obrotów mieszadła mieszanie nie wpływa na szybkość redukcji co świadczy o kinetycznym charakterze procesu. Wzrost masy katalizatora wyraźnie wpływa na szybkość redukcji (rys. 3) co przemawia za heterogenicznym charakterem procesu.

Z wcześniejszych rozważań teoretycznych (Łętowski, 1975; Wimber, Wadsworth, 1981; Wódka, 1990) na temat stabilności roztworów octanowych w warunkach redukcji ciśnieniowej można wnioskować, że zwiększenie ilości octanu w stosunku do stężenia wydzielanego metalu może w istotny sposób ograniczyć jego hydrolizę w temperaturach podwyższonych. W tym celu zbadano wpływ stężenia octanów (od 15 do 90 g $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{l}$) na

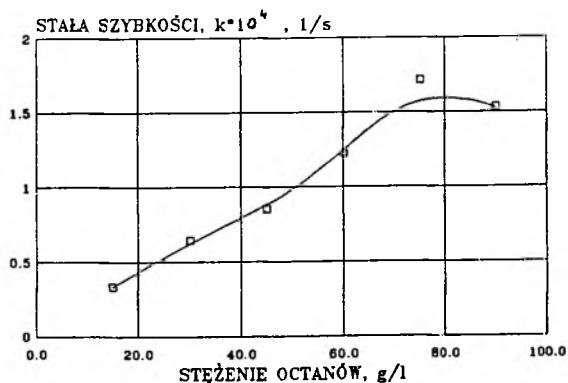


Rys.3

Wpływ masy proszku glinowego na szybkość redukcji kobaltu(II) z roztworów siarczano-octanowych. (temperatura - 453 K, wyjściowa wartość pH 6.2, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, stosunek molowy kobaltu(II) do octanu - 0.5, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.3.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions vs. different amount of aluminium powdered catalysts (pH 6.2, $T = 453$ K, $P_{CH_2} = 30$ atm, stirring - 450 min^{-1} , $[Co(II)] : [CH_3COO] = 0.5$, initial $[Co(II)] = 30 \text{ g/l}$).



Rys.4

Wpływ stężenia octanów na szybkość redukcji kobaltu(II) z roztworów siarczano-octanowych. (wyjściowa wartość pH 6.2, temperatura - 453 K, ciśnienie parcjale wodoru - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr./min, masa proszku glinowego - 13 g, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig.4.

Rate of pressure reduction of cobalt(II) with hydrogen from sulphate-acetate solutions of different concentration of acetates ($T = 453$ K, pH 6.2, $P_{CH_2} = 30$ atm, stirring - 450 min^{-1} , aluminium powder - 13 g, initial $[Co(II)] = 30 \text{ g/l}$).

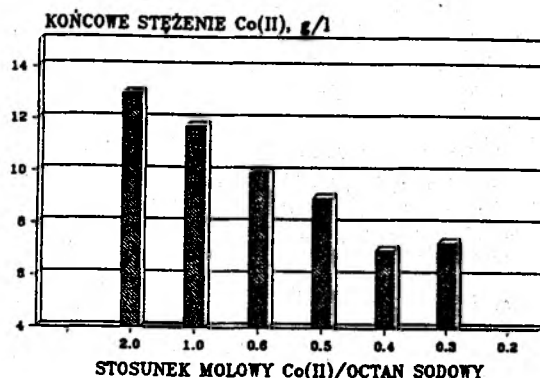
przebieg redukcji (rys. 4). Z rysunku 4 widać, że w istocie szybkość redukcji kobaltu(II) rośnie ze wzrostem stosunku molowego CH_3COO^- : Co(II) . Można więc przypuszczać, że w procesie redukcji biorą udział połączenia kobaltu(II) w formie rozpuszczonej: Co^{+2} lub kompleksy $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ oraz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4^-$ (Wimber, Wadsworth, 1961). Na rysunku 5 przedstawiono wpływ stosunku molowego kationu kobaltowego do anionu octanowego na końcowe stężenie kobaltu (po ochłodzeniu mieszaniny poreduksyjnej do temperatury otoczenia) w procesie redukcji prowadzonym w temperaturze 453 K.

Analiza sitowa proszków kompozytowych wykazała, że ich uziarnienie mieści się w granicach od 125 do 200 μm . Na podstawie analizy chemicznej stwierdzono, że zawartość kobaltu w otrzymywanych proszkach kompozytowych waha się w granicach od 20 do 60 % w zależności od pH redukowanego roztworu, masy katalizatora oraz stosunku molowego jonów octanowych do kobaltowych.

Analiza zdjęć skanningowych otrzymywanych proszków wykazała, że w miarę wzrostu pH (w zakresie od 4.2 do 6.4) uzyskiwano coraz to szersze pokrycie ziarna glinowego. Podobne rezultaty otrzymano dla proszków glinowo-niklowych (Charewicz, Wódka, 1989). Powłoka kobaltowa stawała się grubsza i zwarta, a równocześnie przy wyższych pH roztworu obserwowano mniej wydzielającego się kobaltu poza ziarnem glinowym (zdjęcia proszków: rys. 6 A, rys. 7 A; zgiądów metalograficznych: rys. 6 B, rys. 7 B). Zdjęcia skanningowe ujawniły także istnienie warstwy pośredniej między otoczką kobaltową a ziarnem glinowym (warstwa II na rys. 6 B i na rys. 7 B) dla pH od 4.2 do 5.8. Od wartości pH 5.8 wyraźnie obserwuje się wzrost grubości powłoki kobaltowej i jednoczesne zanikanie warstwy pośredniej.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że redukcja kobaltu(II) wodorem z roztworów siarczanowo-octanowych w temperaturach od 433 K do 473 K i przy ciśnieniu cząstkowym wodoru od 18 do 30 atm oraz przy wyjściowych wartościach pH od 4.2 do 6.4 przebiega zgodnie z równaniem I-go rzędu względem stężenia jonów Co(II) w roztworze. Redukcja przebiega w obszarze kinetycznym. Na kinetyczny charakter procesu wskazuje niezależność szybkości redukcji od mieszania roztworu w zakresie od 250 do 550 obr./min, a także oszacowana z danych doświadczalnych energia aktywacji dla badanego procesu, która wynosi ok. 35 kJ/mol. Zależność szybkości redukcji kobaltu(II) od masy katalizatora potwierdza heterogeniczny charakter aktywacji wodoru w badanym procesie. Stwierdzono, że hydrolizę jonów kobaltowych w temperaturach



Rys. 5

Wpływ stosunku molowego kobaltu(II) do octanu na końcowe stężenie Co(II) (w mieszninie poredukcyjnej po ochłodzeniu roztworu do temperatury otoczenia). (temperatura - 453 K, wyjściowa wartość pH 6.2, ciśnienie parcjalne wodoru - 30 atm, masa proszku glinowego - 13 g, szybkość mieszania - 450 obr./min, początkowe stężenie kobaltu(II) - 30 g/l).

Fig. 5.

Effect of molar ratio of cobalt(II) to acetate in the feed solutions on the final cobalt(II) concentrations (cooled to the ambient temperature) in reduced solution ($T = 453 \text{ K}$, pH 6.2, $P(\text{H}_2) = 30 \text{ atm}$, aluminium powder - 13 g, stirring - 450 min^{-1} , initial $[\text{Co(II)}] = 30 \text{ g/l}$).

podwyższonych można w znacznym stopniu ograniczyć stosując odpowiedni nadmiar octanów w stosunku do zredukowanego metalu ($[\text{Co(II)}]:[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.50 : 1.25$). Wydzielające się przejściowo w początkowym okresie redukcji różowe osady zidentyfikowano jako $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wydzielanie się bladoróżowych osadów w końcowym okresie redukcji zostało w istotny sposób ograniczone poprzez zastosowanie nadmiaru octanów.

Na podstawie zdjęć uzyskanych ze skanningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że jakość otoczki kobaltowej poprawiała się ze wzrostem wyjściowej wartości pH (rys. 6 i 7), przy czym dla wartości pH od 4.2 do 5.8 obserwowano warstwę pośrednią, w której skład wchodzi glin, siarka oraz kobalt (rys. 8).

Dobór optymalnych parametrów procesu umożliwił uzyskanie proszków kompozytowych Al-Co wysokiej jakości, co wskazuje, że stosowanie dodatkowych substancji aktywujących powierzchnię katalizatora glinowego jest zbędne.



Rys. 6

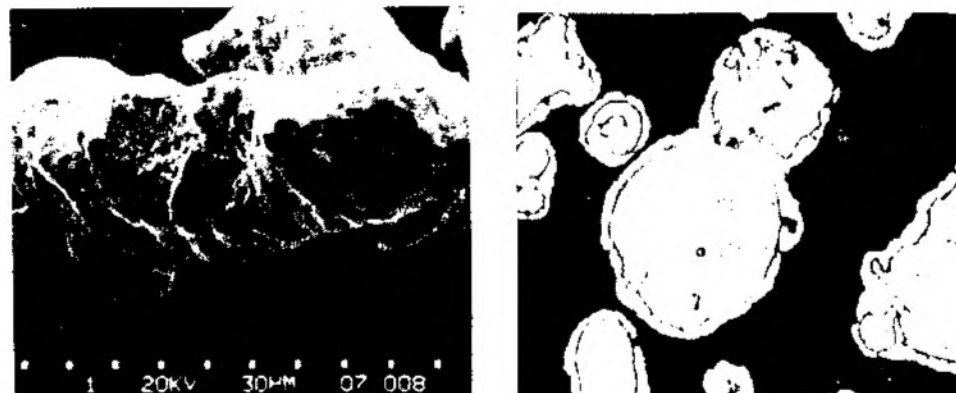
A- Zdjęcie proszku glinowo-kobaltowego (wyjściowa wartość pH 4.8, T - 453 K, PCH₂) - 30 atm, szybkość mieszania - 450 obr/min, stężenie początkowe kobaltu(II) - 30 g/dm³, masa glinu - 13 g, Co(II)/CH₃COO⁻ - 0.5). Powiększenie 300 razy. I-rdzeń glinowy, II-warstwa pośrednia, III-otoczka kobaltowa.

B- Zdjęcie zglądu metalograficznego proszku Al-Co. (parametry jak dla rys. 6. A). Powiększenie 200 x

Fig. 6.

A- Scanning electron microphotograph of Al-Co composite powder. (Reduction parameters as in fig. 5 except the pH 4.8 and [Co(II)] : [CH₃COO⁻] = 0.5). Magnification 300 x. I - Al, II - intermediate layer, III - Co coat.

B- Scanning electron microphotograph of polished section of Al-Co composite powder. Magnification 200 x.



Rys. 7

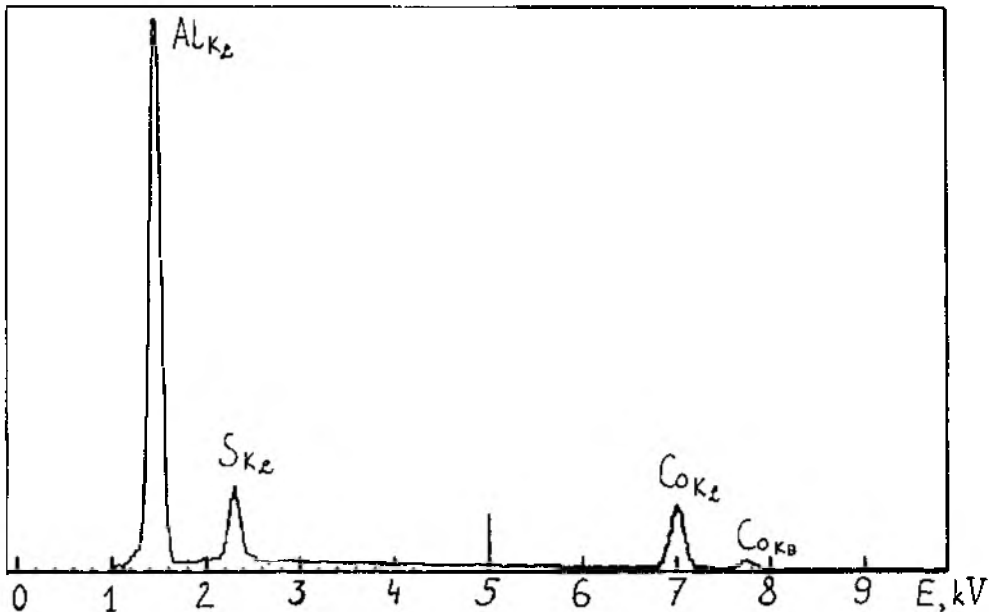
A- Zdjęcie proszku glinowo-kobaltowego. Wyjściowa wartość pH 6.2. (pozostałe parametry jak dla rys. 6. A). Powiększenie 300 x. I-rdzeń glinowy, II-warstwa pośrednia, III-otoczka kobaltowa.

B- Zdjęcie zglądu metalograficznego proszku Al-Co (parametry jak dla rys. 7. A). Powiększenie 200 x.

Fig. 7.

A- Scanning electron microphotograph of Al-Co composite powder. pH 6.2. (Reduction parameters as in fig. 5). Magnification 300 x. I - Al, II - intermediate layer, III - Co coat.

B- Scanning electron microphotograph of polished section of Al-Co composite powder. Magnification 200 x.



Rys. 8

Widmo charakterystycznego promieniowania rtg wyznaczone dla warstwy pośredniej - II (parametry jak dla rys. 6. A).

Fig. 8.

X-ray spectrum of the intermediate layer in Al-Co composite powder (Reduction parameters as in fig. 6. A).

Literatura

- A. Bolewski (praca zbiorowa), 1984, Surowce mineralne świata - występowanie i technologia, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- W. Charewicz, J. Wódka, 1989, Badania warunków otrzymywania proszku glinowo-niklowego, Raport Serii 'Sprawozdania' Nr. 24/89, Politechnika Wrocławska.
- W. G. Courtney, 1957, The Catalytic Reduction of Cobalt with Hydrogen from Ammoniacal Cobalt Sulphate Solution, *J. Phys. Chem.*, **61**, 603-604.
- T. M. Kaneko, M. E. Wadsworth, 1956, The Catalytic Reduction of Cobalt from Ammoniacal Cobalt Sulphate Solutions, *J. Phys. Chem.*, **60**, 457-462.
- W. Kunda, R. Hitesman, 1979, The Reduction of Cobalt from its Aqueous Ammine Ammonium Sulphate System using Hydrogen under Pressure, *Hydrometallurgy*, **4**, 347-375.
- W. Kunda, 1971, New Developments in the Preparation of Composite Powders, *High Temp. - High Press.*, **3**, 593-612.
- V. I. Latatuw, A. V. Vinogradskaya, 1969, Buffer Properties of Acetate Solutions for Chemical Nickel Plating, *Khim. Khim. Tekhnol.*, **12**(11), 1610-1612.

- F. Łętowski, 1975, Podstawy Hydrometalurgii, WNT, Warszawa.
- R. Marczenko, 1979, Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa.
- B. Meedings, W. Kunda, V. N. Mackiv, 1981, Powder Metallurgy.
- W. Leszyński, Ed., Interscience, New York, 775-798.
- C. R. S. Needs, A. R. Burkin, 1975, Kinetics of Reduction of Cobalt in Aqueous Ammoniacal Ammonium Sulphate Solutions by Hydrogen, Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, INM, London, 97.
- F. A. Schaufelberger, 1956, Precipitation of Metal from Salt Solution by Reduction with Hydrogen, J. Metals, 9, 695-704.
- R. T. Wimber, M. E. Wadsworth, 1961, Kinetics of the Platinum Catalyzed Hydrogen Reduction of Aqueous Cobalt Sulphate Ammonium Acetate Solutions, Trans. Metall. Soc., 221, 1141-1147.
- J. Wódka, W. Charewicz, 1990, Reduction of Aqueous Ni(II) from Acetate Buffered Solution by Hydrogen under Pressure, Hydrometallurgy, wysłano do redakcji.
- J. Wódka, 1990, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław.

Abstract

Wajszczuk A. R., Charewicz A. W., 1991, Preparation of Al-Co composite powders by pressure reduction of aqueous cobalt(II) sulphate-acetate solutions with hydrogen, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 179-192 (polish text).

The kinetics was studied of reduction of cobalt(II) from aqueous sulphate solutions containing acetates and aluminium powder catalysts. The effect was established of temperature, pH, mixing rate, hydrogen pressure, catalyst's surface and concentration of acetates on the course of reduction of cobalt(II) as well as on the quality of resultant Al-Co composite powders. The following optimal parameters were determined: $T = 453 \text{ K}$, initial $\text{pH} = 6.2$, $P(\text{H}_2) = 30 \text{ atm}$, initial $[\text{Co(II)}] = 30 \text{ g/l}$, $[\text{Co(II)}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.50 : 1.25$, stirring rate 450 min^{-1} . At the above conditions high reduction rate was observed with limited hydrolysis of aqueous Co(II) and the high quality of resultant composite powders were obtained.

Jerzy KOWALCZYK**

PROCESY UWADNIANIA FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Zbadano zależności pomiędzy stopniem uwodnienia fosfogipsu poapatytowego a jego poprzednią obróbką fizykochemiczną. Określono przemianę fosfogipsu półwodzianowego w odmianę dwuwodną-gips, w zależności od najważniejszych parametrów tego procesu tj. stężenia kwasu siarkowego i zawartości fosforanów.

1. Wstęp

Przedmiotem badań jest fosfogips poapatytowy-odpad z procesu produkcji kwasu fosforowego w Z.Ch. "Wizów". Odpad ten prócz podstawowego składnika-półwodnego siarczanu wapnia, zawiera znaczne ilości domieszek sprawiające, iż wykorzystanie go do produkcji gipsu wiążącego jest niemożliwe bez uprzedniego ich całkowitego lub częściowego usunięcia. W tabeli 1 podano średni skład fosfogipsu poapatytowego. Z tabeli wynika, że szczególnie istotnymi domieszkami są: fosforany, fluorki i pierwiastki ziem rzadkich. Najcenniejszym składnikiem są pierwiastki ziem rzadkich, których odzyskiwaniu poświęcono szereg prac [Kijowska, 1988, 1988, 1989; Praca Zbiorowa, 1988]. Mniej uwagi poświęcono roli fosforanów, mimo iż ich zawartość jest znaczna i istotnie wpływa na proces odzysku ziem rzadkich i utylizacji fosfogipsu.

Fosforany zawarte w fosfogipsie występują w dwu postaciach: fosforany łatwo rozpuszczalne (wolny kwas fosforowy oraz fosforany metali i ziem alkalicznych) i fosforany trudno rozpuszczalne (fosforany metali ciężkich i nieprzereagowany apatyt) [Osiecka, 1980]. Fosforany łatwo rozpuszczalne mogą być wydzielone z fosfogipsu poprzez szybkie ich odmywanie wodą lub ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, a ich usunięcie nie powoduje zmiany składu fizycznego fosfogipsu. Usunięcie trudno rozpuszczalnych fosforanów wymaga zmiany składu fizycznego fosfogipsu tj. przemiany półwodzianu siarczanu wapnia w dwuwodzian.

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,
Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Proces ten przebiega w wodzie i w roztworach soli bądź kwasów mineralnych. Zachodzi wówczas odmycie fosforanów metali ciężkich oraz powstanie dwuwodnego siarczanu wapnia (gipsu). Procesy odmywania zanieczyszczeń wodą są podstawą wszystkich stosowanych przemysłowo technologii utylizacji fosfogipsów [Osiecka, 1980]. W przypadku fosfogipsu poapatytowego sposób ten nie jest skuteczny ze względu na zawarte w nim metale ziem rzadkich. Dla usunięcia ich z fosfogipsu potrzebnym jest użycie roztworu kwasu mineralnego o odpowiednim stężeniu. Zachodzi wówczas wymywanie fosforanów trudno i łatwo rozpuszczalnych oraz soli ziem rzadkich [Kijkowska, 1989].

Ocenę skuteczności odmywania fosforanów z fosfogipsu poapatytowego można oprzeć na zawartości wody w uwodnionym siarczanie wapnia. Ze stechiometrii wynika, że czysty dwuwodny siarczan wapnia zawiera 20,9% wody hydratacyjnej, zaś półwodny siarczan wapnia 6,9% wody. W zależności od czystości wyjściowego półwodzianu oraz składu roztworu uwadniającego otrzymywany z niego produkt może mieć ilość wody zawartą w zakresie pomiędzy 6,9% a 20,9% wody hydratacyjnej.

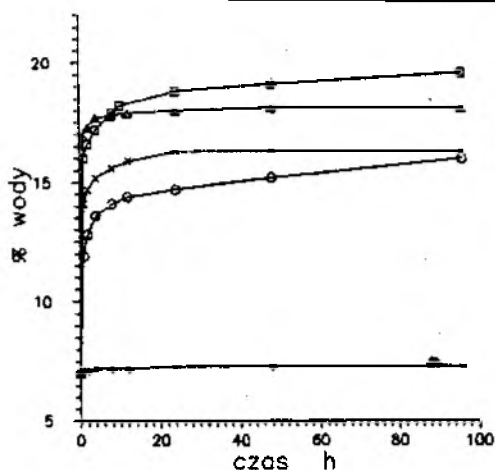
Celem tej pracy było zbadanie wpływu fosforanów trudno i łatwo rozpuszczalnych zawartych w fosfogipsie poapatytowym z Z.Ch. Wizów na proces uwadniania fosfogipsu w roztworach kwasu siarkowego.

2. Uwadnianie surowego fosfogipsu

Pobrana próbka surowego fosfogipsu poapatytowego (z taśmy transportującej fosfogips na hałdę) poddawana była procesowi uwadniania w wodzie i w roztworach kwasu siarkowego o stężeniu od 1% do 45%. Stosowany stosunek faz, ciekłej do stałej, jak 5 do 1, temperatura pokojowa. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1. Uwadnianie najszybciej przebiega w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego od 5 do 15%. W wodzie proces uwadniania zachodzi bardzo wolno i nie osiąga takiego uwodnienia jak w przypadku kwasu rozcieńczonego. W kwasie siarkowym o stężeniu 45% uwadnianie fosfogipsu nie zachodzi.

3. Uwadnianie fosfogipsu oczyszczonego

Pobraną próbkę surowego fosfogipsu odmyto od rozpuszczalnych fosforanów stosując dwukrotną ekstrakcję acetonem. Oczyszczony w ten sposób fosfogips poddano procesowi uwadniania w wodzie i w roztworach kwasu siarkowego o stężeniu od 1% do 45%. Stosowany stosunek fazy ciekłej do stałej, jak 5 do 1, temperatura pokojowa. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Najwyższy stopień uwodnienia uzyskuje się w czystej wodzie, jednak szybkość uwadniania jest mniejsza niż w rozcieńczonych kwasach. W kwasie siarkowym o stężeniu 45% uwadnianie fosfogipsu nie zachodzi.



Rys.1. Uwadnianie surowego fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Fig.1. Hydration of the raw apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Tabela 1

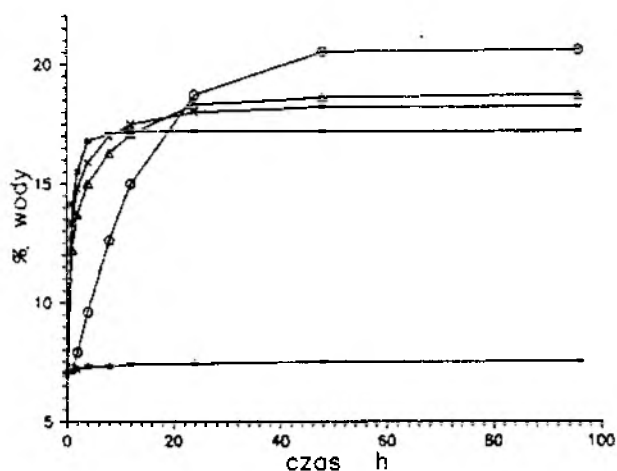
Skład chemiczny (%) fosfogipsu poapatytowego z Z.Ch. Wizów [Kijkowska, 1999].

Składnik	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	FeO	Ln ₂ O ₃	F	H ₂ O
(%)	29,6	42,3	1,9	0,2	0,55	0,6	24
Typowe odchylenia składu (%)			0,9- 6,9		0,3- 0,6		18- 30

4. Zawartość fosforanów w uwadnianym fosfogipsie

W próbkach fosfogipsu przed i po procesie uwadniania oznaczono zawartość fosforanów, a wyniki przedstawiono w tabeli 2. Z przedstawionych danych wynika, że w procesie uwadniania surowego i wstępnie oczyszczonego acetonem fosfogipsu zachodzi znaczne usunięcie fosforanów z fosfogipsu. Czystość otrzymanego gipsu jest znacznie większa w przypadku uwadniania fosfogipsu wstępnie oczyszczonego od fosforanów rozpuszczalnych. Zastosowanie 2% roztworu kwasu siarkowego jako czynnika ługującego pozwala na usunięcie ponad 90% fosforanów. Proces oczyszczania surowego fosfogipsu nie jest łatwy i jest

niemożliwym w jednorazowej operacji uwadniania otrzymanie odpowiednio czystego gipsu, zawierającego poniżej 0,1% fosforanów [Osiecka, 1980].



Rys. 2. Uwadnianie oczyszczonego fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

Fig. 2. Hydration of the purified apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions: 1-H₂O, 2-5%, 3-15%, 4-30%, 5-45%.

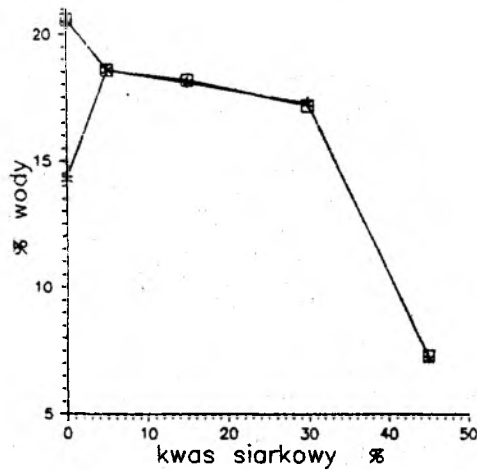
Tabela 2

Zawartość (%) P₂O₅ w fosfogipsie po łągowaniu roztworami kwasu siarkowego.

Rodzaj fosfogipsu	Stężenie kwasu siarkowego					
	H ₂ O	1%	2%	5%	10%	20%
Surowy (6,5 % P ₂ O ₅)	0,98	0,91	0,87	0,47	0,43	0,42
Oczyszczony (1,15 % P ₂ O ₅)	0,47	0,18	0,13	0,12	0,10	0,11

5. Podsumowanie i dyskusja wyników

Na rysunku 3 przedstawiono graniczne wielkości stopnia uwodnienia surowego i wstępnie oczyszczonego acetonem fosfogipsu poapatytowego uzyskane w roztworach kwasu siarkowego i w wodzie. Różnice w osiągniętej wielkości uwodnienia występują w zakresie niskich stężeń kwasu siarkowego, t.j. w zakresie od 0 do 5%. Powyżej tego stężenia nie ma większych różnic w stopniu uwodnienia, niezależnie od czystości uwadnianego fosfogipsu. Ponadto, jak to wynika z tabeli 2, przy niskich stężeniach kwasu siarkowego zawartość fosforanów w otrzymanym uwodnionym



Rys. 3. Wpływ zawartości fosforanów na proces uwadniania fosfogipsu poapatytowego w roztworach kwasu siarkowego. 1-6,5% P_2O_5 , 2-1,15% P_2O_5 .

Fig. 3. Effect of phosphates concentration on the hydration process of apatite phosphogypsum in sulphuric acid solutions. 1-6,5% P_2O_5 , 2-1,15% P_2O_5 .

fosfogipsie jest znacznie mniejsza w przypadku uwadniania fosfogipsu wstępnie oczyszczonego. Dlatego dla uzyskania dwuwodnego gipsu o dużej czystości z fosfogipsu poapatytowego należy stosować dwuetapowy proces oczyszczania:

I-odmywanie łatwo rozpuszczalnych fosforanów,

II-ługowanie pozostałej części fosforanów rozcieńczonymi roztworami kwasu siarkowego.

Prowadzony w ten sposób proces zapewnia otrzymanie dwuwodnego siarczanu wapnia o dużej czystości, umożliwiającej użycie go do otrzymywania materiałów wiążących. Ponadto w drugim etapie procesu oczyszczania fosfogipsu poapatytowego zachodzi wyługowywanie związków ziem rzadkich i możliwe jest odzyskanie ich wcześniej opracowanymi metodami [Kijkowska, 1988, Praca Zbiorowa, 1988].

6. Literatura

Kijkowska R., Pawłowska-Kozińska D., (1988), Izolowanie pierwiastków ziem rzadkich z fosfogipsu-produktu odpadowego w technologii kwasu fosforowego produkowanego z koncentratu apatytowego Kola, Cz. I i II, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia, 119, s.295-303 i 305-313.

- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Mikołajczyk T., (1989), Podstawy procesów bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego, Prace Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Nr 59/M26/, s. 1-48.
- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., (1988), Fosfogips apatytowy-surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa.
- Praca zbiorowa, (1988), Ziemie rzadkie w fosfogipsach pochodzenia apatytowego, Monografia 74, Politechnika Krakowska, s. 1-136.
- Ozińska E., (1980), Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane, Arkady, Warszawa.

Abstract

Kowalczyk J., 1991. The hydration of apatite phosphogypsum, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24; 193-198.

The role of physicochemical treatment of the apatite phosphogypsum on its hydration processing is discussed. The dependence of the hemihydrate to dihydrate (gypsum) transition on the phosphates concentration in phosphogypsum and used sulphuric acid concentration is shown.

СОДЕРЖАНИЕ

КОВАЛЬЧИК Е., 1991. Процесс гидратация апатитного фосфогипса. Физикохимические процессы обогащения. 24, 193-198.

Исследовано влияние физикохимической обработки апатитного фосфогипса на процесс его гидратация. Представлена зависимость процесс полугидрат-гидрат перехода от количества фосфатов в фосфогипсе концентрация примененной серной кислоты.

Aleksandra KOSTIC-PULEK*

Slobodanka MARINKOVIC*

Svetlana POPOV*

INVESTIGATION OF SELENITE DEHYDRATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF CERTAIN CHLORIDES

The influence of Li^+ , Mg^{+2} and Ca^{2+} ions on selenite hydrothermal dehydration was investigated in this paper. Dehydration reactions were performed in 3 M solutions of the relevant chlorides. The results obtained prove the existence of correlation between ions properties and kinetics reaction as well as the products properties.

Introduction

During dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, products, of different properties can be obtained. These products can be composed of smooth, compact, needle-like monocrystals that are well known as high-grade $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ crystals on one hand, and on the other, they can be composed of white, soft and porous particles of irregular shape, so called $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ product. Variation in quality of hemihydrates results from different specific particle surface that absorb different quantities of water. Therefore, mechanical properties of dehydrates obtained by mixing with water are considerably different.

According to the published data, the above mentioned different modifications can be formed in different ways. Namely, β is formed through reactions in a solid phase (so called "dry" methods) while α -modification is formed through reactions in solution (so called "wet" method). Contrary to dehydration of dihydrates through "dry" reactions that have been thoroughly studied and are well known, formation of hemihydrates by "wet" procedures has proved to be very complex and still controversial [1,3]. Some data indicate a "through solution" reaction

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

while some other suggest the different mechanism of the same reaction, namely that crystals growth can occur either from the solution or as a supplement to a reaction in a solid phase [2]. A particularly important fact is the lack of data on hydrothermal dehydration reaction that is listed in the most recently established "wet" methods.

In this paper the reaction of hydrothermal dehydration in CaCl_2 , MgCl_2 and LiCl solutions has been investigated under identical experimental conditions. Other alkaline and alkaline-earth metal chlorides prove not to be suitable for such application as their ions form more (Na^+) or less (Sr^{2+}) soluble and complex compounds with Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions and due to lower solubility of the same in the latter (BaCl_2) case.

Experimental

All experiments were performed in a charge reactor with perfect mixing (400 rev/min) using 10 g of selenite (purity of 99.87%) having granulation of $1.0 + 0.50$ mm in 50 cm^3 of solution. After experiment the product was separated by vacuum filtration and washed with boiling water. Both the composition of products and dehydration time (t_d) were determined by qualitative IR analysis. The α -hemihydrates time formation (t_a) was determined by microscopic analysis while the rate of their formation V_{af} was estimated on the basis of determined yield for t_a time.

Results and Discussion

The results are presented in Table 1. They show that when

Table 1

The influence of different ions on selenite dehydration

Number of experiment	3 M aqueous solution of	Properties of dehydration reaction			Properties of product	
		t_d (min)	t_a (min)	V_{af} (g/min)	appear. in t_d	aver. length and width in t_a (μm)
1	CaCl_2	70	80	0.076	α and β	72 ; 6
2	MgCl_2	30	30	0.165	α	144 ; 7
3	LiCl	28	28	0.225	α	45 ; 2.5

salt solutions are used for selenite thermal treatment, the hemihydrate formation rate leads to different properties of obtained products. The α -hemihydrate is produced in either $MgCl_2$ or $LiCl$ solutions while in the $CaCl_2$ solution the product is a mixture of both hemihydrates, the complete transformation of which into α form will follow afterwards. Different granulation of the final product was evident, as well. It was also noticed that the hemihydrate was most rapidly formed when using $LiCl$ solution while the opposite effect was observed in the $CaCl_2$ solution.

The observed differences are caused by presence of various ions in the mentioned solutions as well as by their different influence on the solid phase. These solutions are concentrated electrolyte solutions where extremely strong attaching forces prevail among ions and cause formation of charged and uncharged particles (composed of ions). This phenomenon is somewhat more strongly expressed in those solutions containing ions of greater charges and dimensions which are therefore less "active" (like solution with Ca^{2+}) in comparison with those containing ions of smaller dimensions (Mg^+) and particularly of less charge (Li^+), where product formation is slower. The evident difference in products granulation results from various number of crystallization centers in given solutions. Namely, the greater the number of particles in electrolyte solution is, the lower is the products granulation and the other way round.

It can be concluded, on the basis of obtained results, that a dependence exists between ions activity and dehydration kinetics, on one side, and products properties on the other side, and perhaps the reaction mechanism (a slower reaction throughout the solid phase or a more rapid reaction in solution in the presence of less or more active ions).

Literature

1. I.A.Fraunhofer, Scientific Aspects of Dental Materials, Butterworth (USA), Boston, 1975
2. E.C.Combe and D.C.Smith, J.Appl.Chem. 18 (1968) p.307.
3. C.Genin et al., Proc. of XV IMPC (Fr. Cannes 1985), p.146.

Streszczenie

Kostic-Pulek A, Marinkovic S, Popov S., 1991 Uwadnianie selenitu w wodnych roztworach niektórych chlorków., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24; 199-201.

Przebadano wpływ jonów Li^+ , Mg^{+2} i Ca^{+2} na hydrotermalną dehydratację selenitu.

Marian BROŻEK*
Antoni CIEŚLA*
Władysław PILCH*

WSTĘPNE BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM SEPARATORA Z MAGNESEM NADPRZEWODZĄCYM DO WZBOGACANIA KAOLINU

W pracy omówiono możliwości magnetycznych separatorów nadprzewodnikowych. Podano opis konstrukcji i zasady działania laboratoryjnego separatora nadprzewodnikowego. Zaprezentowano niektóre wyniki separacji krajowego surowca kaolinowego.

1. Wprowadzenie

Separatory nadprzewodnikowe to nowa generacja separatorów magnetycznych HGMS różniąca się od rozwiązań klasycznych tym, że jako źródło pola magnetycznego zastosowano elektromagnes nadprzewodnikowy. Zastosowanie nadprzewodników na uzwojenie elektromagnesów pozwala - w stosunku do elektromagnesów z uzwojeniem konwencjonalnym na:

- uzyskanie znacznych natężeń pól magnetycznych o żądanych konfiguracjach w dużych przestrzeniach roboczych,
- obniżenie całkowitego zapotrzebowania mocy elektrycznej, a co za tym idzie obniżenie kosztów eksploatacji,
- kilkakrotne zmniejszenie masy i objętości.

Zalety te - w aspekcie aplikacji elektromagnesów nadprzewodnikowych do separacji oznaczają nie tylko wspomniane wyżej możliwości uzyskania efektów, które do tej pory były trudne do osiągnięcia, ale także atrakcyjność ekonomiczną.

W wyniku intensywnych prac prowadzonych w wielu krajach, zbudowano szereg nadprzewodnikowych separatorów laboratoryjnych i półprzemysłowych. W literaturze [1] znaleźć można informacje o pięciu instalacjach przemysłowych separacji magnetycznej, z wykorzystaniem elektromagnesów nadprzewodnikowych: dwie w Wielkiej Brytanii, po jednej w USA, RFN i Czechosłowacji. Indukcja w przestrzeni roboczej tych

*Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

separatorów wynosi 2 - 5T, a wydajność 3 - 10 t/h.

Można wyodrębnić trzy grupy procesów, w których znajdują zastosowanie nadprzewodnikowe separatory wysokogradientowe: oczyszczanie rozdrobnionych materiałów stałych z domieszek magnetycznych, wzbogacanie rud, oczyszczanie ścieków. Szczegółowy opis możliwości zastosowań separatorów znaleźć można m.in. w [1,2]. Dla w/w celów konstruuje się dwa typy separatorów HGMS: odchyłające i matrycowe. Opis i porównanie możliwości obu typów konstrukcji zamieszczono m.in. w [3].

2. Laboratoryjny separator nadprzewodnikowy zbudowany w AGH

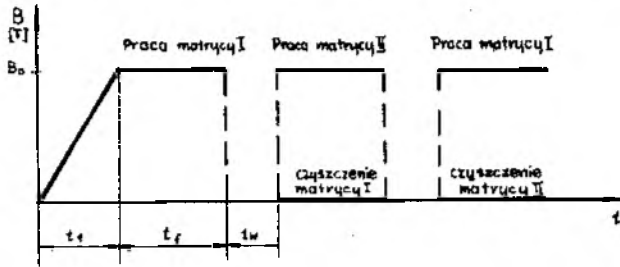
W Akademii Górniczo-Hutniczej zbudowano i uruchomiono elektromagnes nadprzewodnikowy. Charakterystyczną cechą tego urządzenia jest to, że obszar pola magnetycznego (≈ 2 dcm) dostępny jest w temperaturze otoczenia. Kriostat elektromagnesu posiada "gorący kanał" przelotowy o średnicy 90 mm, który umożliwia swobodny dostęp do pola magnetycznego. Uzwojenie elektromagnesu jest w kształcie selenoidu z nadprzewodnika NbTi typu F60 (0.6).

Takie rozwiązanie konstrukcyjne elektromagnesu umożliwia jego wykorzystanie jako źródła pola w separatorze matrycowym. Do kanału elektromagnesu wprowadza się kanister z matrycą, przez którą przepływa zawiesina. Po napełnieniu matrycy frakcją magnetyczną, wymienia się ją na czystą. Tak więc wysokogradientowy separator matrycowy pracuje cyklicznie. Po okresie napełniania matrycy w czasie efektywnym pracy separatora (t_f) następuje okres czyszczenia matrycy (czas martwy t_w). Collan [4] podał zależność mierzącą oba zdefiniowane wyżej czasy t_f i t_w wielkościami charakteryzującymi proces separacji (wydajność Q , prędkość przepływu zawiesiny v_0 i przekrój matrycy separatora S):

$$Q = \frac{v_0 S}{1 + \frac{t_w}{t_f}} \quad (1)$$

W celu zwiększenia wydajności dąży się więc do wydłużenia czasu t_f i skrócenia t_w . W [5] analizowano czynniki umożliwiające wydłużenie czasu pracy separatora, natomiast w [6] przedstawiono metody pozwalające na skrócenie czasu martwego. Jedną z nich jest wymiana matrycy bez odzwbudzenia elektromagnesu. Polega ona na usunięciu z pola magnetycznego matrycy napełnionej cząstkami celem przywrócenia jej zdolności akumulacyjnych poza separatorem, natomiast w to miejsce wprowadza się matrycę czystą. W ten sposób czas martwy zostaje ograniczony tylko do czasu potrzebnego na wymianę matrycy t_z , a cykl

pracy separatora przebiega jak pokazano na rys. 1.



Rys 1.

Cykl pracy dwóch matryc separatora wysokogradientowego.

t_s - czas załączania elektromagnesu,

t_f - efektywny czas pracy separatora,

t_w - czas nie roboczy (wymiana matrycy)

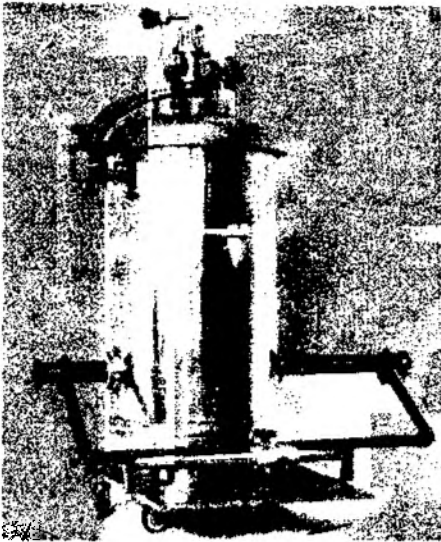
Fig 1.

Working cycle of two matrix of a high gradient separator.

t_s - time of switching on of a magnet,

t_f - working time of a magnet,

t_w - no working time (exchange of the matrix)



Fot 1.

Widok zbudowanego w AGH separatora nadprzewodnikowego.

Fot 1.

General view of the superconducting separator constructed in Academy of Mining and Metallurgy.

Do opisanego elektromagnesu zbudowano wysokogradientowy separator z tzw. "długą" matrycą pracujący w/g przedstawionej koncepcji. Fotografia pokazuje widok zbudowanego w AGH elektromagnesu nadprzewodzącego z kanałem separatora wprowadzonym w obszar roboczy elektromagnesu. Na rys. 2 przedstawiono schematycznie dwie fazy cyklu pracy laboratoryjnego separatora matrycowego (faza separacji i faza czyszczenia matrycy poza obszarem pola magnetycznego). Działanie zbudowanego urządzenia zostało

sprawdzone eksperymentalnie.

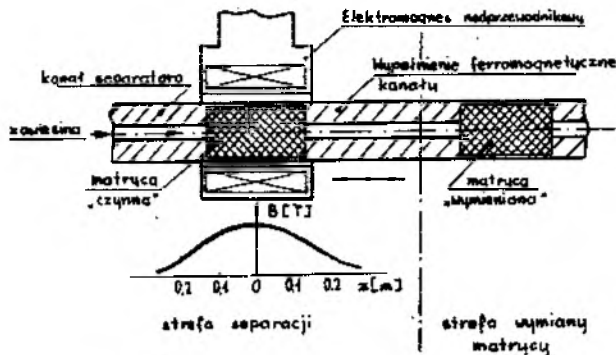
Funkcjonuje prawidłowo. Jednorazowe

napełnienie elektromagnesu ciekłym

helium pozwala na nieprzerwaną pracę

separatora przez ok. 14 godzin. Na rys. 3 przedstawiono zależność indukcji pola magnetycznego B_0 w centrum separatora od prądu zasilania

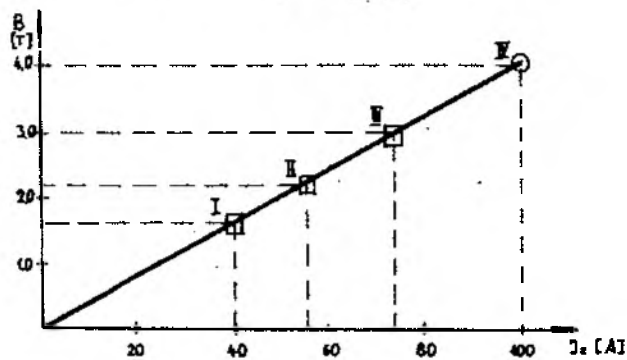
elektromagnesu I_z (indukcja ta może zmieniać się w sposób ciągły w zakresie 0 - 3T). Zaznaczono osłagi dI_z/dt (może być ona regulowana w przedziale 0-12 A/min). Inne parametry elektromagnesu zostały zaprezentowane w [7].



Rys 2.

Praca separatora nadprzewodzącego z wymiennymi matrycami.

Fig 2. Functioning of a superconducting separator with the exchanging matrix.



Rys 3. Charakterystyka $B_0 = f(I_z)$ elektromagnesu nadprzewodzącego zbudowanego w AGH.

□ -punkty utraty nadprzewodnictwa cewki dla

I - $dI_z/dt = 8 \text{ A/min} = \text{const.}$

II - $dI_z/dt = 4 \text{ A/min} = \text{const.}$

III - $dI_z/dt = 2 \text{ A/min} = \text{const.}$

IV założony punkt pracy cewki.

Fig 3. Characteristic of $B_0 = f(I_z)$ of the superconducting magnet constructed in Academy of Mining and Metallurgy.

□ -points of losing the superconductivity for

I - $dI_z/dt = 8 \text{ A/min} = \text{const.}$

II - $dI_z/dt = 4 \text{ A/min} = \text{const.}$

III - $dI_z/dt = 2 \text{ A/min} = \text{const.}$

IV I_z supposed working point of the coil.

3. Opis wstępnych doświadczeń

3.1. Przygotowanie próbek do separacji

Próbki do badań pobrano w Zakładzie przeróbki kaolinu w Nowogrodzcu. Pochodzą z opróbowania finalnego w/w zakładzie. Charakterystykę próbki wyjściowej podano w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka próbki kaolinu

Zawartość	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3
	1.0	0.51	32.75
Białość w stanie surowym %	75		

Do separacji przygotowano zawiesinę kaolinu o zawartości 5% części stałych (kaolinu) i dyspergowano stosując jako dyspergator szkło wodne i fosforan sodu. Dyspergat przygotowano w postaci 1% roztworu. Czas mieszania dyspergatora z próbką wynosił 5 minut. Ilość dyspergatora dodawanego do zawiesiny wynosiła 2 kg na 1 tonę suchego kaolinu.

3.2. Separacja magnetyczna próbek

Wykonano serię badań przy następujących wartościach indukcji: 2.0 T, 2.4 T i 2.8 T. Wydzielono trzy produkty:

- produkt o obniżonej zawartości tlenków barwiących,
- produkt pośredni,
- produkt o podwyższonej zawartości tlenków barwiących.

Produkty separacji suszono i określano ich wychody. Ze względu na to, że badania miały charakter pilotowy, a ich wyniki stanowią tylko podstawę do planowania kolejnych serii doświadczeń podane będą tylko niektóre uzyskane wnioski. W tabeli 2 podano zestawienie tych wniosków.

Tabela 2

Wyniki porównawcze separacji magnetycznej

	Klasyczny separator poligradientowy	Separator nadprzewodnikowy
Zawartość Fe_2O_3	0.55	0.50
Zawartość TiO_2	0.37	0.35
Białość w stanie surowym %	82.7	91.6

Na podstawie otrzymanych wyników nie można było ustalić relacji np. pomiędzy wartościami indukcji pola a jakością produktów. Dla zbadania zależności funkcyjnych pomiędzy parametrami technologicznymi będą prowadzone dalsze badania. Dla porównania można przytoczyć wynik separacji próbki o parametrach podanych w tabeli 2 w klasycznym separatorze poligradientowym o indukcji 1 T, a wynikami uzyskanymi w separatorze nadprzewodnikowym. Wydatnie wzrasta białość próbek po separacji w separatorze nadprzewodnikowym w porównaniu z białością próbki otrzymanej przy separacji w klasycznym separatorze magnetycznym.

4. Uwagi i wnioski końcowe

Pilotowa próba separacji w separatorze nadprzewodnikowym surowca kaolinowego wykazała skuteczność tej metody, co do możliwości otrzymywania produktów o obniżonej zawartości tlenków barwiących i wysokiej białości. Wyniki te animują do prowadzenia dalszych badań celem ustalenia zależności między parametrami konstrukcyjnymi separatora a parametrami technologicznymi.

5. Literatura

1. Kopp J.: Superconducting Magnetic separation. IEEE Trans. on Magnetics, Vol. Mag. 24, No 2, 1988.
2. Gerber R.: Some Aspects of the present status of HGMS. IEEE Trans on Magnetics, Vol. Mag. 18, No 3, 1982.
3. Cieśla A., Brożek M., Nowakowski K., Pilch W.: Zastosowanie separatorów nadprzewodnikowych do wzbogacania wybranych surowców mineralnych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej: Górnictwo, z. 190, Gliwice 1990.
4. Collan H. i inni: Application of the Theory of Magnetic Filter Configuration. IEEE Trans. on Magnetics. Vol. Mag. 19, 1983.
5. Cieśla A.: Efekt wydzielenia cząstek magnetycznych z zawiesiny przepływającej przez matrycę wysokogradientowego separatora magnetycznego (w druku Archiwum Elektroniki).
6. Cieśla A., Matras.: Wyznaczanie rozkładu sił przy przemieszczeniach matrycy w nadprzewodzącym separatorze magnetycznym. Prace naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 25. Konferencja 6: Nadprzewodnictwo w elektrotechnice, Wrocław 1988.
7. Cieśla i inni: Laboratoryjny elektromagnes nadprzewodnikowy: budowa i rozruch (w druku w ZN AGH Elektrotechnika).

ABSTRACT

Brożek M., Cieśla A., Pilch W., 1991. Preliminary Investigation on Application of Superconducting Separator to Upgrading of Kaolin.

Physicochemical Problems of Mineral Processing. 24; 203-209 (polish text)

In the paper the possibility of applying of the superconducting magnetic separators has been discussed. The construction and functioning of the laboratory superconducting separator has been presented. Some results of the beneficiation of the clay material has been also presented.

Jerzy KOWALCZYK*

Lucyna MADEJSKA*

Czesław MAZANEK*

WYKORZYSTANIE KRAJOWEJ BAZY SUROWCOWEJ DLA OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW CYRKONU

Przedstawiono zastosowania związków cyrkonu we współczesnej technice. Podano charakterystykę koncentratu cyrkonowego otrzymanego z krajowych surowców wtórnych oraz opracowaną technologię jego przeróbki na węglan cyrkonu.

1. Związki cyrkonu, ich zastosowanie i znaczenie w nowoczesnej technice i technologii

Związki cyrkonu znajdują obecnie znaczące miejsce w wielu technologiach. Jednym z powodów tej pozycji jest ich bardzo niska toksyczność lub wręcz nietoksyczność w porównaniu ze związkami, które zostały przez nie zastąpione. Z powodu niewielkiego oddziaływania na środowisko, większość związków cyrkonu została sklasyfikowana jako "bezpieczna dla ekosfery". Na rysunku 1 pokazano niektóre możliwości zastosowań związków cyrkonu w różnych gałęziach przemysłu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wykorzystaniem krajowego koncentratu cyrkonowego do produkcji węglanu cyrkonu.

2. Surowce i produkcja związków cyrkonu

Głównymi surowcami do produkcji związków cyrkonu na świecie są koncentraty cyrkonowe uzyskiwane z piasków (główny składnik to krzemian cyrkonu) oraz baddeleit (dwutlenek cyrkonu) [Farnworth, 1981]. Proces przeróbki koncentratów cyrkonowych polega na stapianiu koncentratu z fluorkami, alkaliami lub sodą i rozpuszczaniu produktu stapiania w silnych kwasach. Po oczyszczeniu roztworów otrzymuje się wodorotlenki przerabiane później na tlenki lub węglan cyrkonu, z którego otrzymuje się sole i związki organiczne [Nechamkin, 1979].

* Inst. I-5, Politechnika Wrocławska. WROCŁAW, Wydział Wypalniczy 27
** Instytut Chemii, Politechnika Krakowska. KRAKÓW,

	Tlenki cyrkonu				Związki chemiczne cyrkonu											
	do pigmentów	do lakierów	do lakierów	do ceramiki spec.	trifluorowodor	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy	węglowod. cyrkonowy
Ceramika kolorowa																
Wyroby jubilerskie																
Elektroceramika																
Ceramika specjalna																
Kataliza																
Społwa inert.																
Ostony termiczne																
Farby, lakiery																
Wyroby papiernicze																
Farby drukarskie																
Wymiana jonowa																
Ostony pigmentowe																
Wyroby skórzane																
Cement i wiert.																
Masy plastyczne																
Obrobka metali																
Społwa odlewnicze																
Kleje, lepiszcza																
Wyroby włókiennicze																
Fotografia																
Kosmetyki																
Materiały ogniotrwałe																
Szafalowydy																

Rys. 1. Zastosowania związków cyrkonu.

Fig. 1. Zirconium compounds applications

3. Krajowa baza surowcowa związków cyrkonu

Zapotrzebowanie Polski na cyrkon (krzemian cyrkonu) szacowane jest na 5 - 8 tys. Mg rocznie [Kowalczyk, 1990]. Zapotrzebowanie to pokrywane jest tylko częściowo poprzez import z Australii (bardzo czysty koncentrat cyrkonu) i niekiedy z ZSRR (niskiej jakości). Główne kierunki wykorzystania to materiały ogniotrwałe, zasypki formierskie, materiały formierskie, zmetniacz do emalii i w niewielkim stopniu ceramika. Ostatnio wzrosło zapotrzebowanie na powłoki z tlenku cyrkonu stabilizowane ziemiami rzadkimi i na węglan cyrkonu. Źródła surowcowe (w Polsce) możemy umownie podzielić na: zidentyfikowane i niezidentyfikowane. Zidentyfikowane, to:

Złóża okruchowe w strefie Pld. Bałtyku w rejonie ławic Odrzanej i Słupskiej, a także Wiślanej. Dane z rozpoznania geologicznego wykazują, że w rejonie ławic Odrzanej i Słupskiej w 6-ciu zbadanych obszarach można spodziewać się 80 tys. Mg cyrkonu, rutyli i monacytu. Badania laboratoryjne i technologiczne w Politechnice Śląskiej i Wrocławskiej [Łuszczkiewicz, 1990] stwierdziły możliwość otrzymywania wysokojakościowych koncentratów, a POLTEGOR wykonał ostatnio projekt

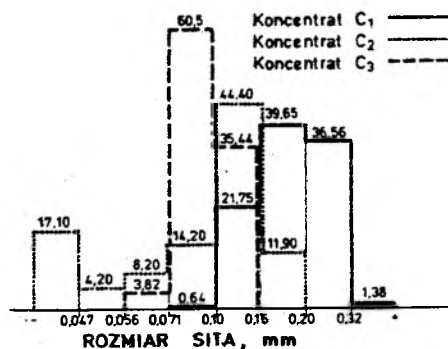
instalacji pozyskującej minerały ciężkie [Łuszczkiewicz, 1988; Łuszczkiewicz, 1987; Łuszczkiewicz, 1990].

Złóża okruchowe w rejonie Dolnego Śląska są związane głównie z eksploatacją kruszyw naturalnych - żwirów. Wykazano, że spośród około 80 złóż okruchowych na Dolnym Śląsku eksploatowanych jest około 40, z tego 11 może być źródłem minerałów ciężkich o znaczeniu gospodarczym. Minerały ciężkie koncentrują się w najdrobniejszym materiale ze złóż i przechodzą do odpadów po przeróbce mechanicznej. Oszacowano, że w składowiskach odpadów (stawach) zdeponowane jest około 10 tys. Mg cyrkonu, a w wytypowanych 11 zakładach można pozyskać z rocznej produkcji kruszyw około 700 Mg minerałów ciężkich [Łuszczkiewicz, 1990; Kowalczyk, 1990].

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że zarówno w piaskach morskich, jak i w złóżach rozsypowych Dolnego Śląska głównym składnikiem minerałów ciężkich są granaty (głównie almandyn), i obok cyrkonu zawierają istotne ilości rutylu, monacytu i ilmenitu.

4. Charakterystyka krajowych koncentratów cyrkonowych

Badaniom poddano materiał pochodzący z rozdziału koncentratu minerałów ciężkich, uzyskanego w wyniku półtechnicznej próby w Proszkowicach [Łuszczkiewicz, 1987; Łuszczkiewicz, 1990; Kowalczyk, 1990]. Produkty oznaczone: cyrkon I, cyrkon II i cyrkon III poddano analizie chemicznej i wyniki zestawiono w tabeli 1. Wykonano badania granulometryczne koncentratów cyrkonowych i wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 2. Skład fazowy koncentratów charakteryzowano wykonując analizę rentgenograficzną aparatem TUR M 62 z lampą Cu. Wszystkie koncentraty, oprócz cyrkonu, zawierają domieszki ilmenitu, rutylu, SiO_2 , Al_2O_3 oraz monacyt.



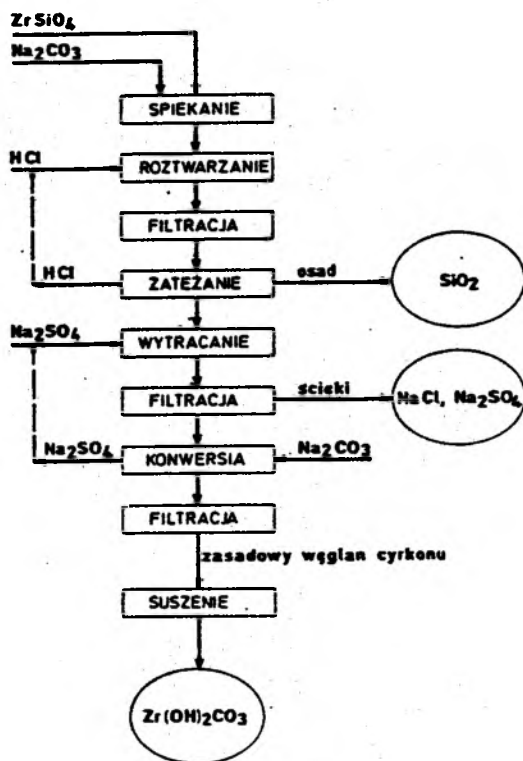
Rys. 2
Skład ziarnowy koncentratów cyrkonowych: C1-Ławica Odrzańska, C2-Proszkowice (próbka III), C3-australijski.

Fig. 2
Sieve analysis results of zirconium concentrates: C1-Odra bank, C2-Proszkowice (sample III), C3-Australian.

Tabela 1

Skład chemiczny koncentratów cyrkonowych.

Składnik %	Koncentrat		
	I	II	III
ZrO ₂	52,8	58,3	62,4
TiO ₂	0,8	0,6	0,5
FeO	1,4	0,9	0,7
Ln ₂ O ₃	0,3	0,4	0,4
ThO ₂	0,02	0,03	0,03



Rys. 3. Schemat procesu otrzymywania zasadowego węgla cyrkonu.

Fig. 3. Block diagram of basic zirconium carbonate production.

5. Związki cyrkonu wytwarzane na bazie surowców krajowych

Do roli krajowego producenta związków cyrkonu przygotowywały się Zakłady Odczynników Chemicznych w Lublinie, bazując na rezultatach

krajowych prac badawczych, dotyczących przetwarzania mączki cyrkonowej [Hubicki, 1988; Hubicki, 1987; Kozera, 1978; Hubicki, 1988a]. Metoda ta opiera się na stapianiu koncentratu cyrkonowego w wannach szklarskich z alkaliami, następnie przetworzenia stopu w ZrO_2 lub inne związki cyrkonu. W szczególności opracowane zostały różne warianty oczyszczania siarczanu cyrkonu, m.in. na kationitach [Hubicki, 1987]. Do uruchomienia ciągłej produkcji jednak nie doszło. Rozpoczęto w 1990r., bazując pierwotnie na surowcu australijskim, przetwarzanie koncentratu cyrkonowego w Zakładzie Doświadczalnym Politechniki Wrocławskiej "Hydromet" w Kowarach stosując inny sposób operacji wstępnej: granulowanie koncentratu z sodą połączone z termicznym rozkładem krzemianu cyrkonu w piecu obrotowym i następnie trawienie otrzymanego spieku w HCl i dalszą obróbkę chemiczną. Sprawdzona w skali laboratoryjnej przez autorów metoda została następnie wdrożona. Technologię tą zastosowano do przetworzenia koncentratu cyrkonowego III otrzymanego w półtechnicznej próbie rozdziału koncentratu grawitacyjnego z Proszkowic. Schemat przeprowadzonych operacji technologicznych został przedstawiony na rysunku 3. Produktem jest zasadowy węglan cyrkonu o czystości powyżej 99,5%.

Węglan cyrkonu jest podstawowym surowcem dla otrzymywania większości stosowanych związków cyrkonu. Kontynuowanie produkcji związków cyrkonu miałyby znaczenie dla unowocześnienia szeregu stosowanych w Polsce technologii.

6. Literatura

- Farnworth F., Jones S.L., McAlpine I., (1981), Speciality Inorganic Chemicals, pod red. R.Thompsona, London, The Royal Society of Chemistry.
- Hubicki Z., (1987), Przemysł Chemiczny, 66/6, 290.
- Hubicki Z., (1988), Przemysł Chemiczny, 67/11, 515.
- Hubicki Z., (1988), Chemia Stosowana, 32, 3-4, 493.
- Kowalczyk J., Mazanek Cz., (1990), Fizykchem. Probl. Min., 23, 59-70.
- Kozera F., (1987), Praca doktorska, Gdańsk, Politechnika Gdańska.
- Łuszczkiewicz A., (1987), Fizykchem. Probl. Min., 19, 309-319.
- Łuszczkiewicz A., Kurzyca M., Steihoff J., Świerkot-Kopała J., (1988), Przegląd Górniczy, nr 10, s. 12-18.
- Łuszczkiewicz A., Mazanek Cz., (1990), Fizykchem. Probl. Min., 23, 41-58.
- Nechamkin L.G., (1979), Metallurgija cirkonija i gafnija, Moskwa, Izd. Metallurgija.

Abstract

Kowalczyk J., Madejska L., Mazanek Cz., 1991. Application of the polish zirconium resources for zirconium compounds production, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 24, 211-216 (polish text).

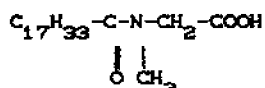
The role of zirconium compounds in todays life is shown. Characteristics of Polish zirconium concentrates as well as technology applied for the production of zirconium carbonate are given.

S. SCHADE*
H. SCHUBERT*

ADSORPTION MECHANISM OF N-ACYL-N-METHYLAMINOCARBON ACIDS IN THE FLOTATION OF SPARINGLY SOLUBLE SALT-TYPE MINERALS

On the basis of the FTIR spectroscopy, possible structures of oleoylsarcosine on fluorite was described. This compound is a very selective collector in the flotation of fluorite with a relatively high calcite content.

Flotation has become an important operation for processing sparingly soluble salt-type minerals. The fluorite processing from run-of-mine ores with a relatively high calcite content belongs to the most difficult separations. The collectors widely used in fluorite flotation (oleic acid or its salts) are restricted with regard to selectivity to calcite contents as high as about 6 %. Resulting from research work at the Bergakademie Freiberg over years, this problem has been solved by introducing the collector N-acyl-N-methylaminoacetic acid [1][2]. This collector with the formula



has successfully been used in form of the technical product Cordesin O at the Fluorite Processing Plant Ilmenau/FRG.

The advantages of this collector are the following [1]:

- high selectivity
- adequate solubility
- low sensitivity towards Ca^{2+}

Fig. 1 demonstrates a remarkable selectivity of oleoylsarcosine. As to the adsorption mechanism of this compound, however, there has been no reliable ideas up to now. The aim of this project is to find new ways for the selective flotation of salt-type minerals by means of investigating the collector adsorption mechanism.

*Bergakademie Freiberg, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, Freiberg, FRG

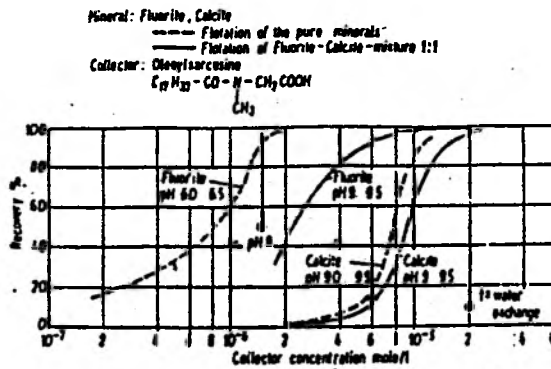


Fig. 1. Flotation of fluorite and calcite from synthetic 1:1 mixtures in the Hallimond tube

Beside the formation of simple salts, the collector can form a compound like a chelate. In that case, at least two bonding atoms (donators) are coupled to the same metal ion. With a high probability, the collector tested in this project belongs to the chelate-forming tensides because it has at least two bonding donators (amino group, carboxyl group). Fig. 2 shows the possible adsorption structures of oleoylsarcosine on fluorite.

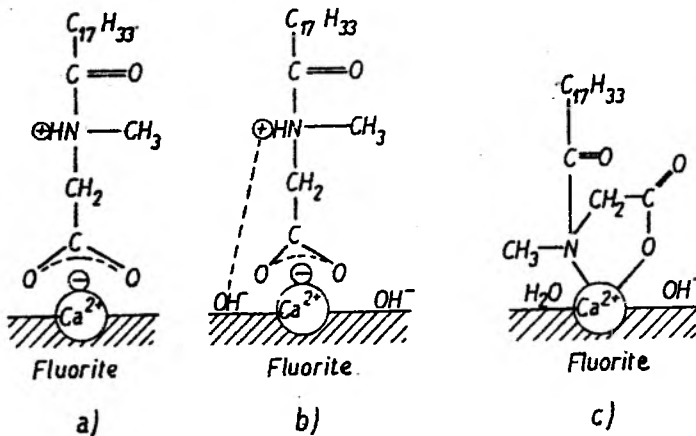


Fig. 2. Adsorption structures of oleoylsarcosine on fluorite

By means of a proton delivery to nitrogen on the negatively charged fluorite surface, the "half-chelate" form (c) can also be formed from the salt form (a). As to the investigation of the bonding mechanism in the adsorbate, the IR spectroscopy is a suitable tool. A Fourier-Transformation-IR Spectrometer (Nicolet type) was used for this

purpose. The sample preparation was carried out by means of the KBr tableting method. For this investigation, tetradecanoylsarcosine was used, because this compound was available as a pure substance. By comparison of the spectra of the acid, the Na-, Ca- and Cu- salts and of the CaF_2 -adsorbates, one can conclude that oleoylsarcosine is able both for salt and chelate formation. This depends especially on the pH value.

For the interpretation of the spectra, above all, the valence vibrations of the COO^- group, the valence vibration θ ($-\text{C}-\text{N}-$) and the chelate bands are interesting. Especially, the splitting both of the asymmetrical valence vibration at about 1600 cm^{-1} and the symmetrical one at about 1400 cm^{-1} in two high-intensity bands in each case is a considerable hint at the existence of two bonding types in the CaF_2 -adsorbate. So, e.g. the 1602 cm^{-1} and 1407 cm^{-1} bands belong to the salt formation type, the 1610 cm^{-1} and 1395 cm^{-1} bands to the chelate formation type.

The appearance of the θ ($-\text{C}-\text{N}-$) band at about 1040 cm^{-1} both for the Ca- and Cu- salt and for the CaF_2 -adsorbate is another proof for the chelate formation, expressing a bonding between N and Ca^{+2} . The best proof for the chelate bondings in the true sense of word are the chelate bands δ (ring) + θ (Me^+-O) which lay below 700 cm^{-1} . However, these bands could be found at 647 cm^{-1} (δ -ring) and at 598 cm^{-1} ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}$) for the copper salt only. In the case of CaF_2 , the mineral bands cover below 700 cm^{-1} the chelate bands, that is why an interpretation is impossible. In general, it can be concluded that the FTIR spectroscopy is a suitable method for the investigation of adsorption mechanisms.

REFERENCES

- [1] BALDAUF, H., SCHUBERT, H. and W. KRAMER: N-acylamino - carboxylic acids - collectors for the flotative separation of fluorite and calcite Aufber.-Techn. 27 (1986) 3, pp. 235 -241
- [2] BALDAUF, H., SCHUBERT, H. and W. KRAMER: N-acylamino- carboxylic acids - collectors for the flotative separation of fluorite and calcite World Congress on Non-metallic Minerals, Belgrad 1985, Vol.I, p. 509 Industrial Minerals : London ; New York

Streszczenie

Schade S., Schubert H., 1991. Mechanizmy adsorpcji kwasów N- acylo- N -metyloamino węglowych we flotacji trudnorozpuszczalnych minerałów typu soli. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24,217-219 (English text)

W oparciu o pomiary spektroskopowe w podczerwieni opisano sposób adsorpcji związku o wzorze $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ na powierzchni fluorytu. Związek ten jest selektywnym kolektorem we flotacji rud fluorytowych o podwyższonych zawartościach kalcytu.

J. D. MILLER*
S. GOPALAKRISHNAN*
Y. YE*
J. HUPKA*
J. KOŚCIUKIEWICZ**

FAST FLOTATION OF FINE COAL IN THE AIR-SPARGED HYDROCYCLONE

The design and performance of the air-sparged hydrocyclone (ASH) developed at the University of Utah is described in the paper. Flotation results for coal in 2-inch and 8-inch ASH are also compared.

Separation and concentration of fine particles by froth flotation is an important unit operation in many industries. Froth flotation separation is generally accomplished in a gravitational field and is not particularly effective for the recovery of fine particles. This poor flotation response results from small inertia of fine particles. Particle penetration of the bubble film is inhibited, and hence the rate of attachment is low. Further, in conventional flotation, nominal retention times of the order of several minutes are required. The bubble/particle attachment time is frequently on the order of milliseconds, which indicates that the rate of flotation is mostly limited by bubble/particle collision and/or transport. Consideration of these two aspects of conventional flotation technology - limited fine particle recovery and relatively slow flotation rates - led to the concept of air-sparged hydrocyclone (ASH) flotation. The design was envisioned to establish a controlled high force field by swirl flow in order to increase the inertia of fine particles and to produce a high density of fine air bubbles with a directed motion to improve collision efficiency. The net result is effective fine particle flotation with a flotation rate having retention times which approach intrinsic bubble attachment times. This corresponds to a capacity on the order of 100-600 tpd/ft of cyclone volume, at least 100-300 times the capacity of a conventional mechanical or column flotation cell.

*Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA

**PPU "RADUS", 81-806 Gdynia, Poland

In air-sparged hydrocyclone flotation, the slurry is fed tangentially through a conventional cyclone header into a porous tube to develop a swirl flow of a certain thickness in the radial direction (called the swirl-layer thickness). The flow is then discharged through the annular opening created between the tube wall and a froth pedestal which is located on the cylindrical axis at the bottom of the ASH, see Figure 1. Air is sparged through the jacketed porous tube wall and is

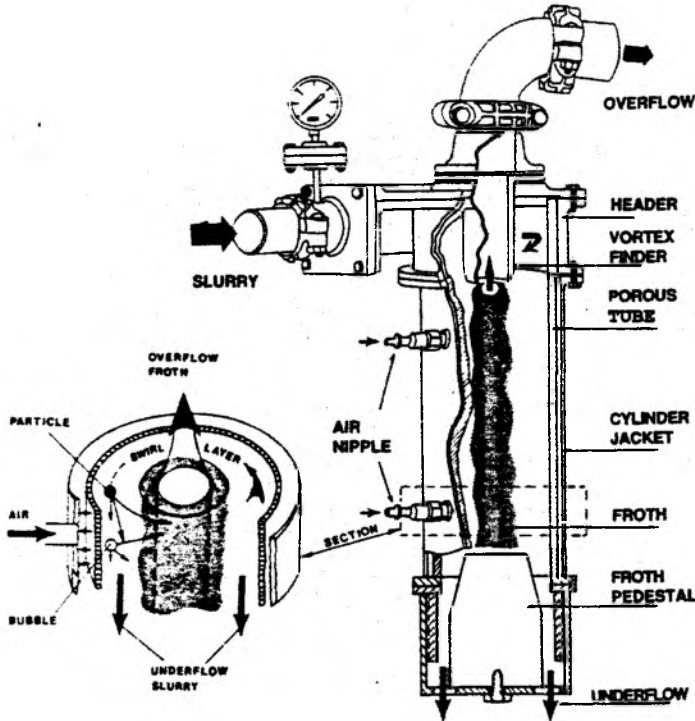


Fig.1. Air-sparged hydrocyclone

sheared into numerous small bubbles by the high-velocity swirl flow of the slurry. Hydrophobic particles in the slurry collide with these bubbles, and, after attachment, are significantly reduced in their tangential velocity and transported radially into a froth phase which forms on the cylindrical axis. The froth phase is supported and constrained by the froth pedestal and thus moves towards the vortex finder of the cyclone header, being discharged as an overflow product. Hydrophilic particles generally remain in the slurry phase and are discharged as an underflow product through the annulus between the porous tube wall and the froth pedestal. This preferred design is a result of more than a decade of both fundamental and applied research at

the University of Utah.

With the development of the ASH technology, it has been shown that the air-sparged hydrocyclone can provide a high specific capacity not only for the flotation of fine particles but also for intermediate-size particles (80 to 300 μm). Research at the University of Utah has proved its efficiency for copper porphyry ore flotation, low-grade placer gold and sulfide mineral flotation, fine coal cleaning, industrial mineral flotation, etc. In these test campaigns, the air-sparged hydrocyclone provided separation efficiencies equivalent to or better than those achieved in conventional flotation. Similar results of the ASH flotation tests have also been reported from other countries.

The high processing capacity of the ASH is due to the extremely short retention time, less than one second in a 2-inch system. In this way, optimal control of all the design and operating variables is essential for the effective flotation. When compared to conventional flotation, ASH flotation requires a greater degree of control and the flotation performance of the ASH system drops significantly if the levels of the process variables are displaced from optimum conditions. It is advised that only minus 100 mesh fine coal material should be used for the 2-inch ASH flotation testing due to the strong centrifugal force developed in the 2-inch ASH system. This top size limit can be increased to about 28 mesh when a 6-inch ASH system is utilized. With a 18-inch ASH system, it is anticipated that even coarser feed material can be

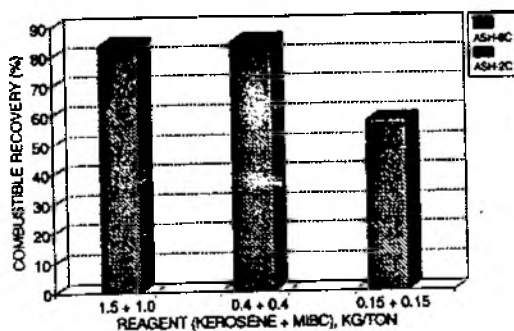


Fig. 2. Effect of reagent schedule.

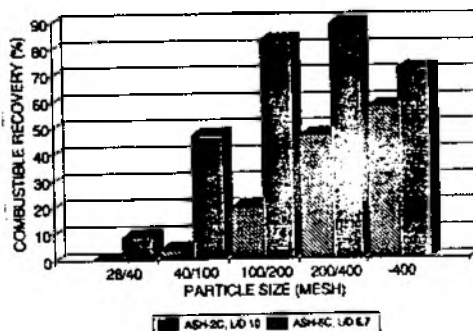


Fig. 3. Size-by-size flotation performance

processed. In Figures 2-4 a comparison of the 6-inch ASH flotation performance with the 2-inch ASH flotation performance is presented. The comparative testing was carried out for the medium volatile bituminous coal under identical conditions. When the larger diameter ASH system is used, better flotation recovery, lower reagent consumption and the flotation of coarser particles sizes can be achieved. More details

regarding this matter will be included when Polish coal processing data becomes available.

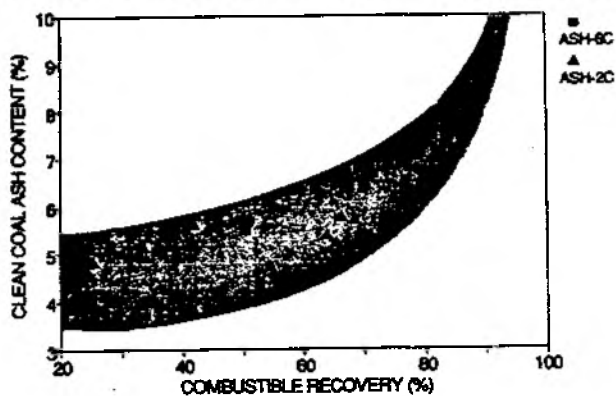


Fig.4. Clean coal ash vs combustible recovery

STRESZCZENIE

Miller J.D., Gopalakrishnan S., Ye Y., Hupka J., Kościukiewicz J., 1991.
Szybka flotacja drobnych ziarn węgla w napowietrzanych hydrocyklonach. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24; 221-224.

W pracy opisano działanie i wykorzystanie napowietrzanych hydrocyklonów (air-sparged hydrocyclone, ASH) do flotacji węgla dla dwu i sześciocalowych ASH.

Władysław MULAŁ*
Beata ORYBKIEWICZ*

ŁUGOWANIE MILLERYTU W WARUNKACH REDUKCYJNYCH

Badano ługowanie millerytu roztworami kwasu solnego w obecności Na_2SO_3 , SnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, węgla aktywnego oraz sproszkowanych metali.

Najlepsze rezultaty otrzymano podczas ługowania w obecności żelaza. Stopień wyługowania niklu w temperaturze 60°C po 15 min. wzrastał z 2 do 82%. Obliczona energia aktywacji, równa $60,71 \pm 0,00$ kJ/mol wskazuje, że najwolniejszym etapem rozpuszczania millerytu w kwasie solnym z dodatkiem sproszkowanego żelaza jest reakcja chemiczna na powierzchni siarczku.

Wstęp

Na podstawie danych literaturowych wynika, że większość opublikowanych prac dotyczących ługowania redukującego przedstawia ługowanie metali z piasków oceanicznych. Kumugo i Jena[1] badali ługowanie niklu, miedzi, kobaltu i manganu z piasków oceanicznych roztworami kwasu solnego w obecności takich reduktorów jak: piryt, siarczyn sodu, węgiel aktywny.

Najwyższy stopień wyługowania metali uzyskano przy dodatku mieszaniny węgla aktywnego i pirytu. Autorzy nie podają mechanizmu procesu ługowania. Jako czynnik redukujący w kwaśnym ługowaniu tlenkowych rud manganu stosowano wodne roztwory gazowego SO_2 [2,3]. Prowadzono również badania nad kwaśnym ługowaniem ferrytów cynku, miedzi, niklu oraz tlenków żelaza stosując jako reduktory jony miedzi(+1) i cyny(+2) [4]. Oprócz kwaśnego ługowania redukcyjnego piasków oceanicznych badano ługowanie amoniakalne z dodatkiem jonów miedzi [5], żelaza [6], manganu [7], formaldehydu [8].

Inspiracją do badań nad redukcyjnym ługowaniem millerytu w roztworach kwaśnych były diagramy E-pH dla układu $\text{Ni-H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ [9] oraz wyniki badań elektrochemicznych [10]. Zgodnie z diagramem E-pH milleryt jest stabilny w roztworach wodnych w zakresie potencjałów od 0 do

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

-0,2 V. Poniżej tego potencjału obserwuje się obszary stabilności siarczku niklu Ni_3S_2 oraz niklu metalicznego. Zarówno Ni_3S_2 jak i Ni są łatwo rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach kwasu solnego [11].

Zgodnie z wynikami badań elektrochemicznych millerytu [10] prowadzonych przy pomocy cyklicznej woltametrii pasywację millerytu obserwuje się w zakresie od -0,1 do 0,6 V. Poniżej -0,1 V następuje katodowe rozpuszczanie millerytu. Na podstawie wyników badań nad katodowym rozpuszczaniem millerytu [11] wynika, że maksimum szybkości rozpuszczania występuje przy potencjale -0,3 V.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu ługowania millerytu w roztworach kwasu solnego w obecności różnych reduktorów oraz określenie wpływu temperatury, stężenia kwasu i stężenia reduktora na szybkość rozpuszczania.

I. Część doświadczalna

1. Materiały

Siarczek β -NiS otrzymano przez bezpośrednią syntezę stechiometrycznych ilości niklu i siarki elementarnej. Reakcję przeprowadzono w rurze kwarcowej (rurę odpompowano do próżni rzędu 10^{-5} mm Hg) stosując nikiel elektrolityczny o czystości 99,99% w postaci 1-2 mm wiórków zmieszany ze stechiometryczną ilością siarki. Rurę zatopiono i umieszczono w piecu. Temperaturę podnoszono z prędkością około $10^{\circ}C$ na godzinę aż do osiągnięcia $900^{\circ}C$. Do mierzenia temperatury używano termopary Pt-PtRh. W jednej ampule otrzymano maksymalnie około 20 g siarczku.

Po reakcji syntezy siarczek poddano dodatkowej homogenizacji pod próżnią w temperaturze $900^{\circ}C$ przez 72 godziny. Otrzymano w ten sposób lity siarczek, który kruszono i mielono w młynku ag.owym, a potem przesiano przez komplet sit o średnicy oczek od 40 do 100 μm .

Analiza chemiczna otrzymanego siarczku na zawartość siarki i niklu, wykonana metodą wagową - siarkę oznaczono w postaci $BaSO_4$, nikiel jako kompleks z dwumetyloglioksymem - wykazała, że składa się on z 64,59% niklu i 35,41% siarki. Skład siarczku oraz jego struktura potwierdzona analizą rentgenowską odpowiadały występującemu w przyrodzie millerytowi (Ni - 64,67%, S - 35,43%).

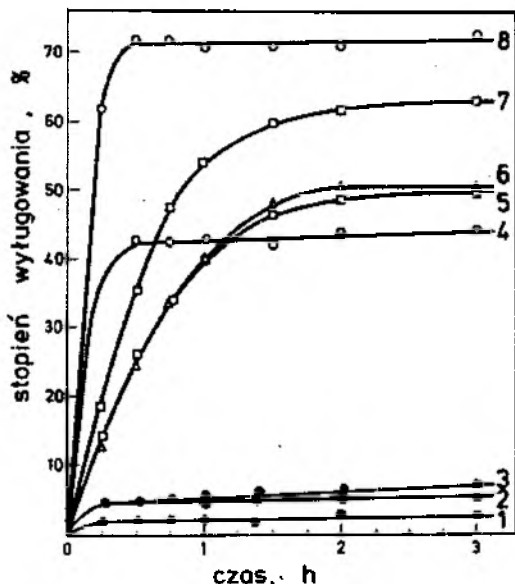
2. Aparatura, technika pomiarowa

Reakcje ługowania przeprowadzono w okrągłodennej kolbie trój szyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Aparatura była umieszczona w termostacie. Do doświadczeń stosowano odczynniki cz.d.a., roztwory sporządzano używając wody podwójnie

destylowanej. Jako roztwory ługujące stosowano: kwas solny, kwas siarkowy, kwas nadchlorowy. Jako dodatki: różne węgle aktywne, proszki i wióry metali, piryt, siarczan sodu, kwas szczawiowy, chlorek sodu, chlorek cyny(+2).

W każdym eksperymencie do kolby wprowadzano 200 ml odczynnika ługującego. Gdy temperatura w układzie osiągała odpowiednią wartość do kolby dodawano określoną ilość reduktora oraz 0,2 g siarczku nikiel i uruchamiano mieszadło (szybkość mieszania wynosiła 600 obr/min.).

Każde ługowanie trwało 180 min. W tym czasie pobierano 7 dwumililitrowych próbek roztworu w celu oznaczenia stężenia nikiel i kationów dodawanych metali metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Niektóre pozostałości analizowano rentgenograficznie oraz przy pomocy mikroskopu elektronowego. Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren fazy stałej przed i po ługowaniu wykonano w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej stosując elektronowy mikroskop analizujący Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments.



Rys. 1. Wpływ różnych dodatków na stopień wyługowania nikiel w 2 M HCl:

- 1 - ziarna < 53 μm , 50 i 80°C; 2 - ziarna < 40 μm , 80°C;
- 3 - ziarna 40 μm , 4 M HCl, 80°C; 4 - 2 M NaCl + 0,6 g Fe, 80°C;
- 5 - 2 M NaCl + 0,6 g Fe, 50°C; 6 - 0,6 g Fe, 50°C; 7 - 0,6 g Fe + 0,1 g C_{akt} , 50°C; 8 - 0,6 g Fe, 80°C

Fig. 1. Effect of different addition on nickel extraction in 2 M HCl:

- 1 - fraction < 53 μm , 50 and 80°C; 2 - fraction < 40 μm , 80°C;
- 3 - fraction < 40 μm , 4 M HCl, 80°C; 4 - 2 M NaCl + 0.6 g Fe, 80°C;
- 5 - 2 M NaCl + 0.6 g Fe, 50°C; 6 - 0.6 g Fe, 50°C; 7 - 0.6 g Fe + 0.1 g C_{akt} , 50°C; 8 - 0.6 g Fe, 80°C

II. Wyniki i dyskusja

1. Wybór czynnika redukcyjnego

Wykonano serię pomiarów w 2 M roztworach HCl w temperaturach 50°C i 80°C z dodatkiem następujących reduktorów: siarczan sodu, chlorku cyny(+2), kwasu szczawowego, węgla aktywnych, pirytu i sproszkowanego żelaza. Spośród wymienionych reduktorów węgiel aktywny i żelazo zwiększały stopień wyługowania niklu (rys. 1), natomiast pozostałe nie wywierały wpływu na efektywność ługowania niklu.

Stwierdzono ponadto, że dodatek chlorku sodu do 2 M roztworu HCl ze sproszkowanym żelazem zmniejsza w temp. 80°C wyługowanie niklu z 71% do 43% (krzywe 4 i 8 na rys. 1). W temp. 50°C dodatek NaCl nie wpływa na proces ługowania millerytu (krzywe 5 i 6 na rys. 1).

2. Wpływ dodatków różnych metali

W celu ustalenia najbardziej efektywnego dodatku metalu na stopień wyługowania niklu wykonano serię pomiarów w 2 M roztworach HCl w temp. 50°C z dodatkiem następujących metali: żelaza, magnezu, glinu, cynku, antymonu, ołowiu, chromu, tytanu, kobaltu i miedzi w postaci proszków. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 2a i 2b.

Jak widać na rys. 2a i b najwyższy stopień wyługowania niklu, około 50%, uzyskano kolejno dla żelaza, kobaltu i tytanu. Dość dobrze wpływają glin i chrom (stopień wyługowania ok. 35%) oraz ołów (stopień wyługowania ok. 20%). Dodatek cynku, antymonu, miedzi i magnezu tylko nieznacznie wpływa na stopień wyługowania niklu.

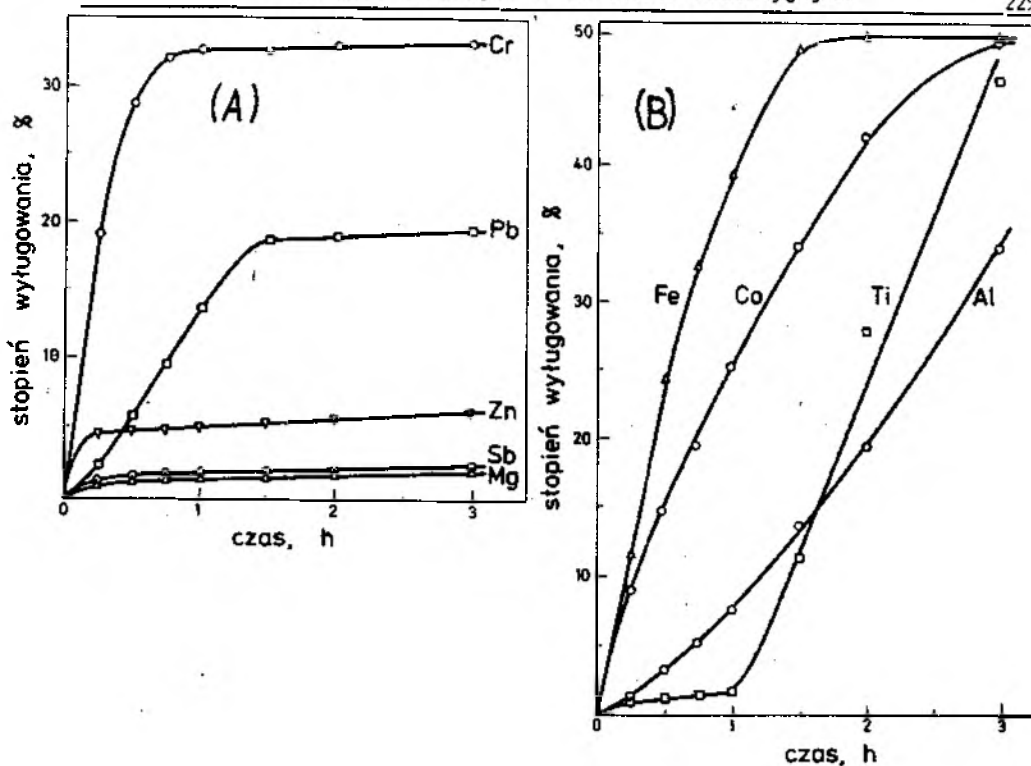
Dane analityczne o stężeniu jonów metalu w roztworze wskazują, że siarczek roztwarza się intensywnie tylko do momentu zaniku obecności metalu w roztworze. Dodatek metali ulegających bardzo szybkiemu roztwarzaniu w kwasie solnym (cynk, magnez) praktycznie nie intensyfikuje procesu ługowania millerytu.

Z uwagi na najbardziej efektywną intensyfikację procesu roztwarzania millerytu w obecności żelaza dalsze badania miały na celu określenie wpływu na stopień wyługowania niklu:

- a) rodzaju kwasu mineralnego,
- b) jego stężenia,
- c) ilości dodanego żelaza,
- d) temperatury.

Ad a). Wpływ rodzaju kwasu mineralnego.

Wykonano serię ługowań w temperaturze 50°C w 2 M roztworach kwasu solnego, siarkowego i nadchlorowego w obecności 0,6 g sproszkowanego żelaza. Najlepsze rezultaty uzyskano w roztworach HCl. Jest to prawdopodobnie związane z kompleksującymi własnościami jonów Cl^- w stosunku do jonów Ni^{3+} .



Rys. 2a i b. Wpływ dodatku różnych metali na stopień wyługowania niklu w 2 M HCl, temp. 50°C

Fig. 2a and b. Effect of addition of different metals on nickel extraction in 2 M HCl, temp. 50°C

Ad b). Wpływ stężenia kwasu solnego.

Wpływ stężenia HCl na ługowanie millerytu w obecności żelaza badano w temperaturze 50°C w zakresie stężeń roztworu od 1 do 4M. Stwierdzono, że stopień wyługowania niklu zależy od stężenia HCl w zakresie od 1 do 3 M, natomiast powyżej 3 M nie stwierdzono wpływu na stopień wyługowania niklu.

Ad c.) Wpływ ilości dodawanego żelaza.

Pomiary wykonano w temperaturach 50°C i 80°C w 2 M HCl w zakresie ilości dodawanego sproszkowanego żelaza od 0,1 do 1,5 g na 0,2 g NiS. Wzrost dodatku żelaza od 0,3 do 1,0 g zwiększa wługowanie niklu po 1 godzinnyim prowadzeniu procesu w temp. 50°C z 30 do 48%, natomiast w 80°C z 52 do 90%. Na podstawie analizy chemicznej roztworu w czasie ługowania na zawartość niklu i żelaza stwierdzono, że po całkowitym przejściu żelaza NiS do roztworu ługowanie praktycznie nie zachodzi.

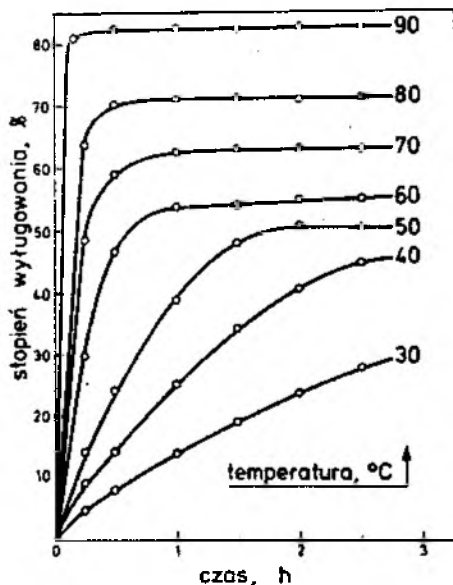
Ad d) Wpływ temperatury.

Wpływ temperatury na proces żugowania mikierytu w 2 M HCl w obecności 0,6 g sproszkowanego żelaza badano w zakresie od 30 do 90°C. W 30°C po trzech godzinach rozpuściło się 31%, a w 90°C - 92% siarczku Cryst. 3). Stopień wyługowania zwiększał się średnio o 6%, gdy temperatura wzrastała o 10°. Krzywe kinetyczne przedstawione na rys.3 można opisać równaniem:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1)$$

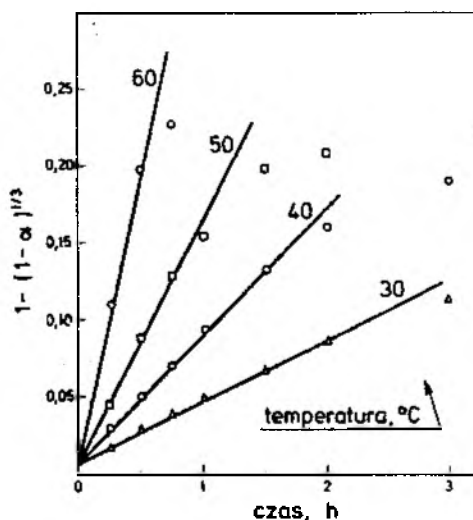
gdzie: α - stopień wyługowania nikiu po czasie t ,
 k - stała szybkości reakcji.

Równanie (1) dobrze opisuje rozpuszczanie siarczku do momentu całkowitego rozтворzenia się żelaza w roztworze (rys. 4). Wartości stałych szybkości reakcji dla temperatur od 30 do 60°C obliczono na podstawie rys. 4. W temperaturach powyżej 60°C nie można określić zależności $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu w obecności żelaza, z uwagi na zbyt krótki okres zachodzenia procesu żugowania (< 15 min.).



Rys. 3.
 Wpływ temperatury na stopień wyługowania nikiu w 2 M HCl w obecności 0,6 g Fe

Fig. 3.
 Effect temperature on nickel extraction in 2 M HCl in the presence of 0,6 g Fe



Rys. 4.
 Zmiana wartości $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ w czasie w temperaturze 30, 40, 50 i 60°C

Fig. 4.
 Plot of $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ against time at temperature 30, 40, 50 and 60°C

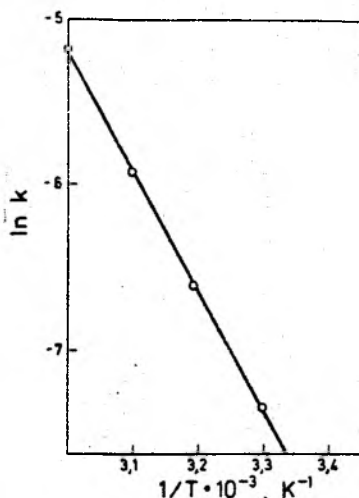
Zależność $\ln k$ od odwrotności temperatury dla procesu ługowania millerytu przy dodatku 0,6 g Fe w temperaturach: 30, 40, 50 i 60°C przedstawiono na rys. 5. Wyliczona energia aktywacji wynosi 60,71 + 0,90 kJ/mol. Wartość energii aktywacji potwierdza wniosek, że proces jest kontrolowany przez reakcję chemiczną na powierzchni siarczku.

3. Podsumowanie wyników i wnioski

Przedstawiono wyniki ługowania syntetycznego millerytu w roztworach kwasu solnego z dodatkiem siarczynu sodu, chlorku cyny(2+), kwasu szczawiowego, węgla aktywnego, pirytu oraz sproszkowanych metali (żelaza, magnezu, glinu, cynku, antymonu, ołowiu, chromu, tytanu, kobaltu i miedzi). Stwierdzono, że dodatek pirytu, siarczynu sodu, chlorku cyny(2+) i kwasu szczawiowego nie wpływa na efektywność ługowania millerytu zarówno w temp. 50°C jak i 80°C. Największy wzrost szybkości ługowania nikiel w 2 M roztworze HCl uzyskano stosując dodatek sproszkowanego żelaza. Efektywność dodatku poszczególnych metali maleje w następującej kolejności: żelazo, kobalt, tytan, chrom, glin, ołów. Natomiast dodatek cynku, antymonu, miedzi i magnezu praktycznie nie wpływa na ługowanie β -NiS.

Stwierdzono, że proces rozpuszczania millerytu w kwasie solnym zachodzi tylko do czasu całkowitego rozpuszczenia dodanego metalu. Spośród kwasów nieutleniających takich jak: HCl, HClO₄ i H₂SO₄ najbardziej reaktywnym w obecności żelaza okazał się kwas solny. Wzrost stężenia HCl powyżej 3 M nie wpływa na wyługowanie nikiel. Zwiększenie się szybkości rozpuszczania millerytu w roztworach HCl z dodatkiem żelaza obserwuje się wraz ze wzrostem ilości dodanego żelaza oraz temperatury.

Na podstawie zależności stałej szybkości reakcji od temperatury obliczono energię aktywacji procesu rozpuszczania millerytu w 2 M roztworze HCl z dodatkiem 0,6 g żelaza na 0,2 g siarczku. W zakresie temperatur od 30°C do 60°C wynosi ona 60,71 + 0,90 kJ/mol. Wartość ta wskazuje, że najwolniejszym etapem procesu rozpuszczania β -NiS w roztworach HCl w obecności żelaza jest reakcja chemiczna na powierzchni siarczku.



Rys. 5. Równanie Arrheniusa dla rozpuszczania β -NiS w 2 M HCl w obecności 0,6 g Fe

Fig. 5. Arrhenius plot for dissolution of β -NiS in 2 M HCl in the presence of 0,6 g Fe

Literatura

1. Kungo S.B., Jena P.K., 1988. Hydrometallurgy, 21, 41-58.
2. Kungo S.B., Das R.P., 1988. Hydrometallurgy, 20, 135-146.
3. Abbruzzese C., 1990. Hydrometallurgy, 25, 85-97.
4. Lu Zheng-Ya, Muir D.M., 1988. Hydrometallurgy, 21, 9-21.
5. Szabo L.J., U.S. Patent No. 3.983.017, 1976.
6. Anand S., Das S.C., Das R.P., Jena P.K., 1988. Metall. Trans. B, 19B: 331-334.
7. Acharys S., Das R.P., 1987. Hydrometallurgy, 19, 169-186.
8. Anand S., Das S.C., Das R.P., 1986. Hydrometallurgy, 16, 335-344.
9. Ghali E., Meric C., Deroc D., 1981. J. Appl. Electrochem. 11, 153-163.
10. Power G.P., 1981, Austr. J. Chem., 34, 2287-2293.
11. Filmer A.O., Nicol M.J., 1980. J. S. Afr. Inst. Metall., 80, 115-124.

ABSTRACT

Mulak W., Orybkiewicz B., 1991. Leaching of millerite in reductive conditions. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 23; 225-232 (polish text)

Leaching of millerite by hydrochloric acid in the presence of Na_2SO_4 , SnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, activated carbon and metal powders was investigated. The best results were obtained during the leaching in the presence of iron powder. Fraction of nickel extracted at temperature 80°C after 15 min. rised from 2 to 82%. The activation energy was calculated to be $60,71+0,90$ kJ/mol and shows that the slowest step of the dissolution of millerite in hydrochloric acid with addition of iron powder is chemical reaction at the sulphide surface.

*Sławomir SOBIERAJ**
*John RALSTON**
*Roger St. C. SMART**

FLOTATION OF ZIRCON FROM MINERAL SANDS

Separation of zircon by flotation from two difference feeds derived from dry separation methods (i.e. ZrO_2 18.9%; 39.6%) has been tested for a variety of collectors and flotation conditions. Concentrates, with very low ThO_2 content (i.e. 0.02%) and acceptable grades (G) and recoveries (R) were obtained e.g. 51% ZrO_2 G, 80% R; 63% G, 80% R. Cleaning a final dry-separated zircon product using flotation also improved the grade by removal of Al_2O_3 and TiO_2 . Part of the zircon, probably in metamict or surface-altered form, was difficult to float.

1. Introduction

Physical methods of concentration are most frequently used to separate minerals contained in alluvial or mineral sands deposits. There is now a substantial and growing interest in the use of flotation as an alternative beneficiation technique. From a purely economic point of view this process can be very effective, due to reduced costs involved in constructing and operating a smaller separation plant and in lower overall energy consumption. Furthermore, since all of the processes are run under wet conditions, radioactive dust problems can be effectively eliminated, since only the final concentrate requires drying.

The literature information on mineral sands flotation is sparse in comparison with the flotation of sulphides. Actual mechanisms of collector and depressant adsorption are very poorly understood. In most papers concerned with zircon flotation, attention has been focused on either oleic acid or sodium oleate as the collector, with sodium silicate as the depressant for gangue minerals [1-9]. Some authors used

*School of Chemical Technology, University of South Australia, The Levels, S.A. 5098 AUSTRALIA

soaps of saturated fatty acids as collectors [10,11]. From a survey of papers devoted to zircon separation from heavy mineral sands, the final concentrates contained no more than 90% of $ZrSiO_4$ (60% ZrO_2) and therefore found only limited application. In order to improve the quality of the zircon concentrate, a search for more selective collectors took place. Some reports from the Soviet Union demonstrate the potential use of aliphatic hydroxamates as selective collectors for zircon [12-15], but their industrial application seems to be limited due to the high cost of these reagents. In China [16] tolyl arsenic acid has been used in practice as a zircon collector, however its toxic properties make it impossible to use this reagent in Australia. In Taiwan [17] a combined flotation cycle (rougher flotation at a pH of 8.4 with sodium oleate, followed by cleaning at pH 1.0 with sodium dodecylbenzenesulfonate) has been successfully tested, giving a concentrate with a grade of 98.7% $ZrSiO_4$ (66% of ZrO_2), but with a poor recovery of 62%. In recent times, reagents from a group of phosphonic acid derivatives have been investigated as collectors for zircon. Collins, Wright and Watson [18] indicate that Briquest product, alkyl imino-bis-methylene phosphonic acid sodium salts can efficiently float certain oxide and silicate minerals. The Hoechst Company also recommends reagents P-184 and P-195 (styrene and n-heptyl phosphonic acids) for zircon flotation [19]. The aim of this research was to produce a high quality zircon concentrate of grade comparable or better than current commercial products produced by dry separation techniques. In this work we have focused our attention on a small group of commercial, readily available collectors and assessed their flotation performance.

2. Experimental procedure

2.1 Materials

a) Feed Materials

Three bulk sample of flotation feeds were used - Sample A, denoted "Zircon Circuit Concentrate" sample was generally used in the experimental programme. Some flotation tests have been carried out on Sample B, denoted "Zircon Concentrate" in order to determine the possibility of quality improvement of actual commercial grade zircon product. Preliminary investigations have also been carried out on Sample C, denoted "Leucoxene Circuit". Feed assays of the samples are shown in the Table 1.

Tab. 1.

Feed assays

Name	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Al ₂ O ₃ %	ZrO ₂ %	SiO ₂ %	ThO ₂ %
1. Zircon Concentrate	0.08	0.15	0.08	0.75	64.06	32.61	0.01
2. Zircon Circuit Conc.	4.15	20.42	1.19	1.82	39.90	24.61	0.30
3. Leucoxene Circuit	10.19	43.61	0.42	3.35	18.87	17.49	0.11

b) Reagents Tested

Details of the collectors and depressants used in this testwork are shown in Table 2. They were obtained from technical grade materials. The pH of the slurries was adjusted using sulphuric acid or sodium carbonate. Flotation experiments were conducted using deionized water. The amount of collector stipulated in particular flotation runs is quoted for the pure substance except for the Briquest reagents which are delivered in the form of a solution, with the concentration of active substance at 25% by weight.

Tab. 2.

Collectors and depressants

1. Briquest 281 - 25S	[2-Ethylhexyl-N-(CH ₂ PO ₃ Na ₂) ₂]
2. Briquest 2N81 - 25S	[n-Octyl-N-(CH ₂ PO ₃ Na ₂) ₂]
3. Briquest 291 - 25S	[iso-Nonyl-N-(CH ₂ PO ₃ Na ₂) ₂]
4. Briquest 2121-25S	[Dodecyl-N-(CH ₂ PO ₃ Na ₂) ₂]
5. Hoechst - P-184	Styrene Phosphonic Acid
6. Hoechst - P-195	n Hexyl Phosphonic Acid
7. Sodium silicate	Na ₂ SiO ₃
8. Sodium dithionite	Na ₂ S ₂ O ₄

c) Flotation Procedures

Flotation experiments were performed in a self-aerated flotation machine with a cell volume of 1.0 litre. The pulp density was 30%, whilst the conditioning time with a depressant was 10 minutes and 5

minutes with a collector. Flotation tests were carried out using staged collector addition. In all flotation experiments, Aero 65 was used as the frother at a concentration of 0.02 kg/T. In some cases, when high collector consumption was required, kerosene was applied as a froth destabilizer.

3. Analytical

All analyses associated with this testwork were conducted using the XRF technique.

4. Results

The flotation results are presented in the form of both a Table as well as grade/recovery or grade/yield curves for zircon dioxide and other oxides. The detailed conditions under which each flotation test were carried out are described in the full set of results for each of the flotation runs.

4.1. Flotation results for Sample A, "Zircon Circuit Concentrate" feed.

This feed, as can be seen from the chemical assay (Table 1), represents a mixture of heavy sand minerals after WHIMS ilmenite separation. In comparison with Sample B it has a much higher slime content and needs to be carefully deslimed before flotation. In five desliming steps sodium silicate was used in a total amount of 0.5 kg/T at a pH of about 10 for effective slime dispersion.

Flotation tests were performed in order to test the possibility of producing high zircon grade concentrates using this procedure. The results for zircon are shown in Figures 1-5, and for thorium in Figures 6 and 7.

4.1.1. Flotation with Briquest collectors.

Flotation results for Briquest 2N81 are shown in Figure 1. It can be seen that flotation is very pH sensitive. The necessary amount of collector (the collector consumption is shown in the brackets) varies from 0.3 kg/T at pH 5 to 4.4 kg/T at pH 2. The selectivity of flotation also depends on pH; the lower the pH the better the results. The best concentrate grade (62% ZrO_2 with recovery 77%) was obtained at pH 2, but with a high consumption of collector. Comparison of the results leads to

the conclusion that the flotation circuit should operate at pH 4-5 in the scavenger bank, pH 3-4 in rougher flotation step and pH 2-3 in a cleaner. This procedure will permit reduced collector consumption and increased grade and recovery. Additional grade improvement can be obtained using a suitable depressant for the gangue minerals.

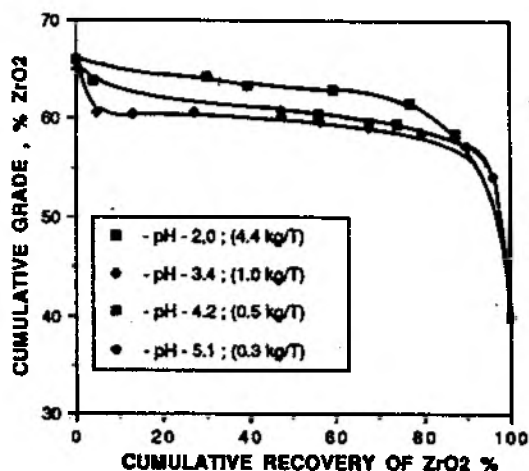


Fig.1.

Grade vs recovery curves
for Briquest 2N-81 collector

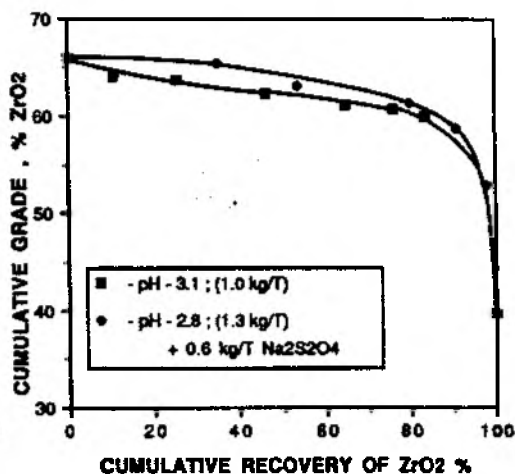


Fig.2.

Grade vs recovery curves
for Briquest 281 collector

The best flotation results in this report were obtained with Briquest 281 (Cethylhexyl radical) and are presented in Figure 2. As can be seen from the data, flotation at pH 3-3.3 gave a concentrate with a grade of 60% ZrO_2 and a high recovery of 84%. A significant improvement is achieved when sodium dithionite is used as a depressant under similar conditions. It is possible then to reach almost 62% ZrO_2 grade with a recovery of 80%, or 60% ZrO_2 grade with a recovery of 90%, in a single flotation step.

Figure 3 illustrates some of the results from tests in which Briquest 291 was used as the collector. This reagent, which has a slightly longer hydrocarbon chain than tested previously (nonyl instead of octyl) showed similar flotation behaviour (grade and recovery as well as collector consumption are very pH sensitive) but, in general, the selectivity was poorer. It is possible to use Briquest 291 in the scavenger flotation bank (note there is still very good selectivity against P_2O_5 and Al_2O_3) because it has higher collection power than Briquest 2N81 at the same concentration.

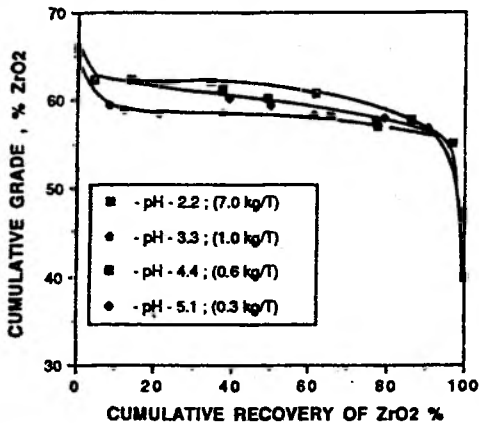


Fig. 3.

Grade vs recovery curves
for Briquest 201 collector

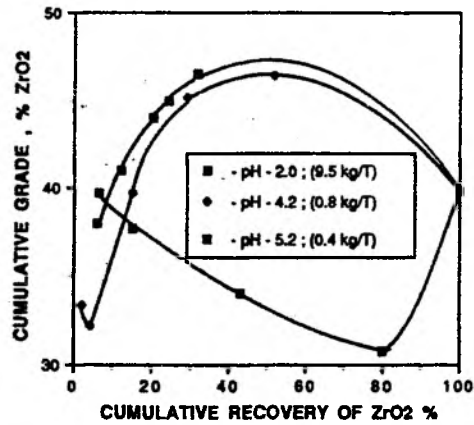


Fig. 4.

Grade vs recovery curves
for Briquest 2121 collector

The results for Briquest 2121 (dodecyl) are presented in Figure 4. As can be clearly seen, very poor selectivity is found across the pH range from 2-5, due to a high level of quartz flotation with this reagent. The loss of selectivity against titanium minerals and aluminosilicates is also evident. In some cases the content of ZrO_2 in concentrates is lower than in the feed. It indicates that this collector is inappropriate for zircon flotation from that particular feed.

4.1.2. Flotation with Hoechst collectors.

These flotation tests were carried out with P-184 and P-105 collectors, which were strongly recommended as being selective for oxide and silicate minerals in the literature. The results for P-184 and P-105 are shown in Figure 5. The P-184 collector, in a similar fashion to the Briquest reagents gave a better selectivity at lower pH but its consumption was higher (0.8 kg/T P-184 in comparison with 0.25 kg/T B-261 of pure active substances). The best single zircon concentrate in this work, containing 65.5% of ZrO_2 was obtained with this reagent-note that the pure zircon mineral from the tested feed contains 66% of ZrO_2 . The combined zircon concentrates from this test gave a final product with a high grade of 63% ZrO_2 , however the recovery was slightly lower than that obtained for some of the Briquest reagents.

Collector P-105 showed a very high flotation activity for all of the feed's components at very low concentration (0.15 kg/T) and therefore has not been tested further.

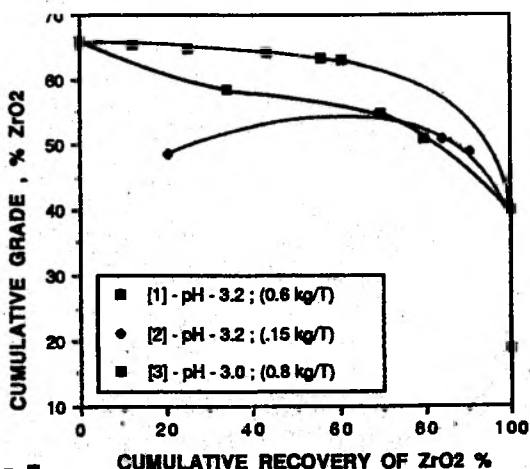


Fig. 5. Grade vs recovery curves for Hoechst collectors. [1,3]-P-184; [2]-P-185. Curve [3]-leucoxene circuit feed

One preliminary flotation test was conducted on a sample of Leucoxene circuit with collector P-185. This feed contains a relatively lower concentration of zircon and a higher amount of titanium minerals. The results are also presented in Figure 5. From a feed of about 17% ZrO_2 , a final concentrate was obtained with a grade of 51% ZrO_2 and a recovery of 80% in one flotation step. The recoveries of other oxides in this concentrate are still very low in comparison with zircon (7% TiO_2 , 5% P_2O_5 and 13% Al_2O_3).

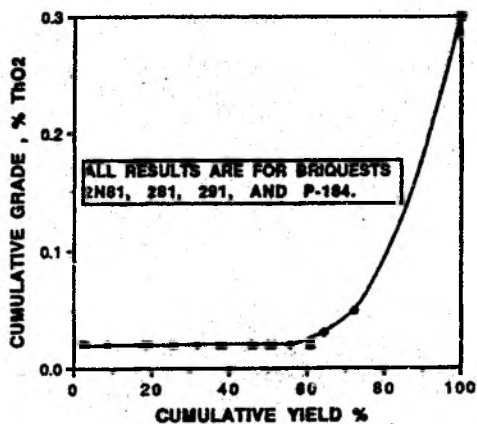


Fig. 6. The relationship between cumulative grade of ThO_2 and cumulative yield of concentrates

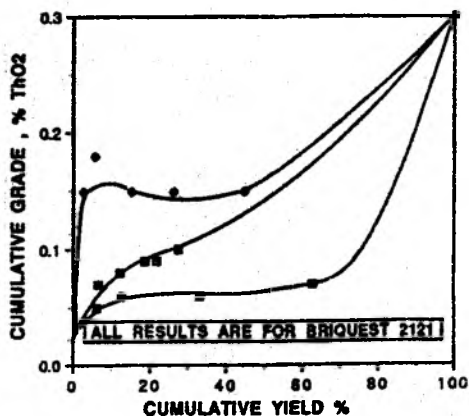


Fig. 7. The relationship between cumulative grade of ThO_2 and cumulative yield of concentrates

In Figures 6 and 7 the relationship between cumulative grade of thorium oxide and cumulative yield of concentrates are presented. The selectivity of separation against ThO_2 is very high for Briquets 2N81, 281, 291 and Hoechst P-184. All experimental points lay on the same curve, which possesses the ideal separation shape. These results show that it is possible to produce final zircon concentrates with a very low content of ThO_2 (0.02% from the feed value of 0.30%). In the case when Briquet 2121 was used as collector the selectivity against thorium is evidently lower (Fig. 7).

4.2. Flotation results for Sample B, "Zircon Concentrate" feed.

These experiments were carried out in order to determine the possibility of quality improvement of the final zircon concentrate following the dry separation plant. The results are presented in Table 3. It can be clearly seen that it is possible to remove some of the contaminants, especially aluminosilicates and titanium minerals, which reduce the overall quality of the present product. It is feasible to reduce the Al_2O_3 content in the zircon concentrate to level of 0.20% from the feed, which contains 0.75% of this compound, as well as to decrease the TiO_2 content from 0.15% to 0.08%. However, the content of P_2O_5 , ThO_2 and Fe_2O_3 remains constant in all of the flotation products.

Tab. 3.

Flotation results for "Zircon Concentrate" feed

	ZrO_2		Al_2O_3		TiO_2		Fe_2O_3		P_2O_5	
	Ass. %	Rec. %	Ass. %	Rec. %	Ass. %	Rec. %	Ass. %	Rec. %	Ass. %	Rec. %
1	64.8	73.1	0.17	19.7	0.08	31.1	0.07	49.8	0.07	69.2
2	64.6	73.2	0.18	21.2	0.08	37.1	0.07	63.5	0.08	71.9
3	64.8	78.5	0.27	47.9	0.08	21.9	0.07	61.8	0.08	74.0
Feed	64.1		0.75		0.15		0.08		0.08	

Conditions:

1. Depressant Na_2SiO_3 - 0.25 kg/T
Collector Briq. 291 - 0.25 kg/T
pH - 3.0 + 3.6
2. Depressant Na_2SiO_3 - 0.25 kg/T
Collector Briq. 2N - 81 - 0.6 kg/T
pH - 3.5 + 4.0
3. Depressant Na_2SiO_3 - 0.25 kg/T, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - 0.6 kg/T
Collector Briq. 291 - 1.2 kg/T
pH - 3.2 + 3.6

5. Summary

1. Flotation tests have been conducted on samples of zircon bearing feeds from a dry separation mill. The testing was aimed at identifying suitable collectors and flotation conditions to produce a high grade zircon concentrate.
2. Flotation tests showed that the most selective collectors for this purpose are Briquest 2NB1 and 2B1 and Hoechst P-184, used at low pH.
3. It has been shown that it is possible to significantly improve the quality of the final "commercial" grade zircon concentrate using flotation as an "additional cleaning" step operation.
4. It has been shown that it is possible to produce a high grade zircon concentrate with a very low ThO_2 content and with acceptable recoveries from the preliminary products of separation in a dry mill.
5. To increase the recovery of zircon concentrate, more work must be done in order to explain the difficulties in flotation of a part of the zircon. A part of zircon is probably in the form of metamict or structurally altered zircon which has different flotation properties to the main zircon fraction. This will require careful further study.

6. References

1. Abdel Rehim, A., "Beneficiation of Low Grade Zircon Concentrate", J. Inst. Eng. (India) Part MM, 56(3), 99-102, 1976.
2. Cabezas, J.L., Mato, F., Sastre, H., Flotation Recovery of Zircon and Rutile from a Uraniferous Quartzite, Rev. Metal. (Madrid), 22 (2), 102-107, 1986.
3. Dixit, S.G., Biswas, A.K., pH-Dependence of the Flotation and Adsorption Properties of Some Beach Sand Minerals, Trans. AIME, 244 (2), 173-178, 1969.
4. Dixit, S.G., Biswas, A.K., Solid-Liquid Interfacial Parameters in Zircon-Sodium Oleate Moderator Flotation Systems., Trans. Indian Inst. Met., 20(1), 23-29, 1976.
5. Dixit, S.G., Biswas, A.K., Zircon-Sodium Oleate Flotation System. 1. Solid-Liquid Interfacial Parameters, Trans. Inst. Min. Metall., (Sect. C), 82 (Sept), C140-C144, 1973.
6. Dixit, S.G., Biswas, A.K., Zircon-Sodium Oleate Flotation System. 2. pH Dependence of Collector Adsorption and Critical Contact Phenomena, Trans. Inst. Min. Metall., (Sect. C), 82 (Dec), C202-C206, 1973.
7. Sebes, A.A., Effect of Regulator Reagents on Mineral Flotation During Aerosol Treatment, Obogashch. Polez. Iskop., Respub. Nezhvedom. Nauch.-Tekh. Sb., 58-61. From: Ref. Zh., Met. 1972, Abstr. No.

4G144.

8. Zakharova, I. B., Morozov, G. G., Flotation Properties of Zirconium Minerals, Obogashch. Rud. (Irkutsk), 50-59, 1982.
9. Terets, G. Ya., Krichenko, T. F., Shapovalov, G. M., Effect of Sodium Phosphates on the Flotation of Monazite, Zircon, Ilmenite, and Attendant Minerals by Sodium Oleate, Fiz-Khim. Osn. Kompleks. Pererab. Rud Sredniei Azii, 226-229, 1970
10. Zadorozhnyj, V. G., Safronov, A. F., Ter-Daniel'yants, K. R., Bukhvalov, N. P., Tischenko, A. G., Kopaev, A. A., Results of Industrial Tests of Acid Still Residues for Flotation of Sands from Titanium-Zirconium Placer Deposits, Tsvetn. Met., 40(7), 23-28, 1967.
11. Luszczkiewicz A., Flotation of Zircon from Byproducts of Sand Beneficiation, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 18 (Mater. Symp. Doskonalenie Procesow Przerobki Surowcow Mineralnych.), 63-70, 1984.
12. Naifonov, T. B., Mikhailuk, B. Z., Zakharova, I. B., Morozov, G. G., Klyuchnikova A. M., Mechanism of the Effect of Hydroxamic Acids in Flotation Titanium and Zirconium Minerals, Flotatsionnye Reagenty, 110-115. Edited by Gol'man A. M., Dimitrieva, I. L., Nauka: Moscow, USSR, 1988.
13. Polkin S. I., Adjamov E. V., Pal K. M., Linnik O. B., Flotation of Beach Placer Minerals by the Complexing Reagent IM-50, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 17(5), 3-10, 1974.
14. Naifonov T. B., Mikhailiyuk B. Z., Zakharova I. B., Morezov G. G., Klyuchnikova A. M., Mechanism of the Effect of Hydroxamic Acids in Flotation of Titanium and Zirconium Minerals and Ores, Flotatsionnye Reagenty, 110-115, Edited by: Golman, A. M., Dimitrieva I. L., Nauka: Moscow, USSR, 1988.
15. Tiunov A. A., Maslovskaya I. Yu., Gorokhov N. P., Pilot Test of Flotation of Columbite and Zircon by Hydroxamic Acids, Tsvetn. Met. (Moscow), (4), 103-104, 1988.
16. He J. Z., Liu M. X., Innovation in Separation Technology for Fine Gravity Semiproducts, Report, ISTIC-TR-C-00157, Order No. PB90-112478, 13 pp. Avail. NTIS From: Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) 1989, 89 (2), Abstr. No. 904,379.
17. Lee, Ming-I., Lee, Cheng-Yi., Kao, Chih-Chun., Beneficiation of Zircon By Flotation, K'uang Yeh Chi Shu, 16(7), 365-375, 1978.
18. Collins D. N., Wright R., Watson D., Use of Alkyl Imino-bis-methylene Phosphonic Acids as Collector for Oxide and Salt-Type Minerals, Reagents in Miner., Ind. Paper 1-12, Edited by: Jones M. J., Oblatt R., Inst. Min Metall: London, U.K., 1984.
19. Mining Chemicals Handbook, Copyright by the Hoechst Company.

Streszczenie

Sobieraj S., Ralston J., Smart R. St.C., 1991, Flotacja cyrkonu z piasków mineralnych. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24, 233-243.
(English)

Wydzielanie cyrkonu metodą flotacji z dwóch różnych nadaw otrzymanych na drodze suchej separacji (o zawartości ZrO_2 odpowiednio 18.0% i 30.0%) było badane przy użyciu kilku zbieraczy i w różnych warunkach. Otrzymano koncentraty o niskiej zawartości ThO_2 (0.02%) przy zadowalającej jakości (G) i Uzysku (R) (odpowiednio G: 57% i 53%, R: 60%). Wykazano również, że możliwe jest poprawienie jakości finalnego, obecnie produkowanego koncentratu cyrkonu w jednym z zakładów w Australii na drodze flotacji. Część cyrkonu, występująca prawdopodobnie w postaci zmetamiktizowanej bądź powierzchniowo przeobrażonej nie ulega flotacji.

WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

Komitet Redakcyjny informuje PT. Autorów o następujących zasadach druku artykułów na kolejne seminaria poświęcone fizykochemicznemu problemom mineralurgii:

1. W zeszytach saminaryjnych publikowane są oryginalne artykuły dotyczące podstaw mineralurgii oraz artykuły technologiczne dotyczące tej tematyki.
2. Zeszyty ukazują się raz w roku. Kwalifikacja następuje na podstawie nadesłanych artykułów (2 egz.). Nadesłane prace poddawane są recenzji. Komitet zastrzega sobie prawo niezakwalifikowania artykułów do druku w przypadku, gdy nie odpowiada on tematyce seminarium. Prace powinny być nadesłane do 15 lutego.
3. Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia i tytuły w języku polskim i angielskim i ewentualnie jeszcze jednym języku kongresowym. Podpisy pod rysunkami i tabelami winny być w języku polskim i angielskim.
4. Artykuły mogą być napisane w języku polskim, angielskim lub rosyjskim.
5. Redakcja zaleca aby artykuły napisane w języku angielskim i rosyjskim były zweryfikowane pod względem językowym. Redakcja nie bierze odpowiedzialności za poziom języka obcego. Artykuły obcojęzyczne z rażącymi błędami nie będą przyjmowane.
6. Objętość artykułów (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron (formatów) maszynopisu. Artykuły należy przysyłać wraz z jedną kopią.
7. Zakwalifikowane do druku referaty powinny być przysyłane do Redakcji, do 15 kwietnia każdego roku, na dyskietce o parametrach:
 - rozmiar 5.25" (cała)
 - podwójna gęstość (360 kB zapis dwustronny, lub 1.2 Mb) lub na dyskietce 3.5" (cała) 1.44 Mb
 - edytor tekstu Chwriter Text Editor (Copyright Horstmann) lub Word Perfect Text Editor lub Word Star Professional 5.0
 - do dyskietki należy załączyć jedną kopię wydruku.
8. Referaty mogą być nadesłane w formie maszynopisu jednakże będą musiały być przepisane na dyskietki przez Redakcję na koszt Autorów.
9. Rysunki dołączone do artykułu powinny być narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Mogą być również wysokiej jakości kserokopie. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem. Nie dopuszcza się nadsyłań rysunków jako zbiorów danych na dyskietkach komputerowych.
10. Redakcja zaleca, aby odnośniki literaturowe (cytowania użyte w tekście) zaznaczać nazwiskami autorów i rokiem opublikowania cytowanej pracy, a dane bibliograficzne podawać na końcu artykułu w sposób jaki stosujemy przy abstraktach w naszym Zaszycie. Nie 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.

11. W na kolejne seminarium zamieszczana będzie autoryzowana dyskusja z poprzedniego seminarium. Redakcja prosi uczestników seminarium i czytelników Zeszytów o przysyłanie tekstu dyskusji pisemnie na adres redakcji lub składania osobiście sekretarzowi w czasie trwania Seminarium. Po zakończeniu Seminarium można wysłać do Redakcji pytania skierowane do autorów referatów nie później niż do 31.03 następnego roku.
12. Każdy Zeszyt będzie zawierał artykuł przeglądowy. Komitet Redakcyjny będzie zwracał się z prośbą o napisanie takiego artykułu do specjalistów z dziedziny przeróbki kopalin.
13. Artykuły należy przysyłać na adres:

Zakład Przeróbki Kopalin
Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-37- WROCLAW

УКАЗАНИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Редакционный комитет Тетрадей представляет следующие правила печати статей на очередные семинары, посвященные физикохимическим проблемам обогащения:

1. В семинарных Тетрадах печатаются подлинные статьи, касающиеся основ обогащения, а также технологические статьи, касающиеся этой тематики.
2. Тетрады издаются раз в году. Квалификация происходит на основании присланных рефератов (два экземпляра). Конечная квалификация наступает после рецензии. Организационный комитет оставляет за собой право не квалифицировать статьи для печати в случае, когда она не соответствует тематике семинара. Статьи нужно посылать не позже 15 февраля.
3. Статьи могут быть написаны на польском, русском или английском языках. В случае текстов, написанных на русском или польском языках нужно присоединить также заглавие и краткое содержание а также подписи под рисунками и таблицами на английском языке, а если возможно также на польском языке (тексты на русском языке).
4. Редакция предлагает чтобы статьи, написанные на английском и русском языках, были верифицированы с языковой точки зрения. Редакция не берет на себя ответственности за уровень иностранного языка. Статьи на иностранных языках с явными ошибками не будут приниматься.

5. Объем статьи (совместно с содержаниями, рисунками и таблицами) должен не превышать 10 страниц машинного (печатного) текста. Статьи надо присылать в месте с одной копией.
6. Приняты после рецензии и квалификации статьи надо присылать до 15 апреля каждого года на компьютерных дискетках:
 - размер 5.25"(дюйма), двойная частота (360 кБ двухсторонная запись) или размер 3.5"(дюйма), 1.44 Мб.
 - редактор текста: CHI WRITER text editor (Copyright Horstman) или Word Perfect Text Editor или Word Star Professional (для компьютеров IBM PC). Текст нужно писать с 42 строками на одну страницу и максимально 71 знаков в строке нельзя переносить слов.
7. Рисунки, присоединенные к статье должны быть нарисованы черной тушью на технической кальке, а также можно вкраску высокого качества. Фотографии должны выполняться на тонкой блестящей бумаге и отличаться хорошим контрастом. Не разрешается присылать рисунков в качестве системы множества на компьютерных дискетках.
8. Редакция предлагает, чтобы литературные сноски (цитаты, используемые в тексте) обозначать фамилиями авторов и годом издания цитируемой работы, а библиографические данные приводить в конце статьи таким образом, который мы используем в абстрактах в нашей Тетради.
9. В материалах на очередные семинары будет приводиться авторизированная дискуссия с предыдущего семинара. Редакция просит участников семинара и читателей Тетрадей присылать текст дискуссии по адресу редакции или доставлять лично секретарю (редактор) во время семинара. После окончания семинара можно вкраску в редакцию вопросы, направленные к авторам статей не позже, 31.03 следующего года.
10. Каждая Тетрадь будет содержать статью-обзор. Редакционный комитет будет обращаться с просьбой к специалистам по области переработки ископаемых написать такую статью.
11. Статьи и корреспонденцию нужно вкраску по адресу:

Zakład Przeróbki Kopalni
 Instytut Górnictwa
 Politechnika Wrocławska
 ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27
 50-370 WROCŁAW

**INSTRUCTIONS FOR PREPARATION
OF MANUSCRIPTS**

The Editorial Board informs authors about the rules for publishing papers in the Physicochemical Problems of Mineral Processing journal.

1. Only original papers dealing with principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal. Papers that are also proceedings of the Annual Symposium on Physicochemical Problems of Mineral Processing are published once a year.
2. Manuscripts which do not deal with the main theme of the symposium can be rejected by the editor. Manuscript should be sent to the editor before February 15 each year.
3. Manuscripts should contain titles and summaries in Polish and English. Figure captions and titles of tables should also be given in Polish and English.
4. The manuscript can be written either in Polish, English or Russian.
5. Contributors whose first language is not English are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.
6. The manuscript should not exceed 10 pages.
7. Papers accepted for publication should be submitted for publication before April 15 on a 5.25" or 3.5" mini-floppy disk (IBM system) using ChiWriter Text Editor (Copyright Horstmann version 2.04 or higher) or Word Perfect Text Editor or Word Star Professional 5.0. Two typescripts of the paper should also be sent to the editor. The text must have 42 lines per page and 72 characters per line, with 1.5 spacing. Do not hyphenate words. Use the space key only when necessary; never type more than two space signs consequently. If a paper is submitted in typescript only, the floppy disk version will be prepared at the expense of the author(s). All figures must be submitted in a form suitable for reproduction.
8. Figures should be either in black India ink or as a high quality photocopy. Photographs should be on a glossy thin paper having a high contrast.
9. Each volume of the journal starts with a review paper covering the main theme of the symposium written by a specialist in the field of mineral processing.
10. Manuscripts and all correspondence regarding the symposium and journal should be sent to:

Fizykochemiczne Problem Mineralurgii
Laboratory of Mining
Institute of Mining Engineering
Technical University of Wrocław,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 WROCLAW

