

A3809T

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

Physicochemical Problems of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

Dr. 12

ZESZYT/NO.

33

1999

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
33/1999

Instructions for preparation of manuscripts

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

- Original papers dealing with the principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal which appears once a year.
- The manuscript should be sent to the Editor for reviewing before February 15 each year.
- The manuscript can be written either in Polish or in English. For publishing in other languages the approval of the editor is necessary.
- Contributors whose first language is not the language of the manuscript are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.
- The manuscript should not exceed 10 pages.
- Two copies of the manuscript along with an electronic copy on a floppy disc should be submitted for publication before April 15.
- There is a 50 USD fee for printing the paper. No fee is required for the authors participating in the Annual Symposium on Physicochemical Problems on Mineral Processing.
- Manuscripts and all correspondence regarding the symposium and journal should be sent to the Editor.

Address of the Editorial Office

Technical University of Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
pl. Teatralny 2, Wrocław, Poland
Phone: 344 12 01, 344 12 02
Fax: 3448123, telex: 0712254 pwr.pl
E-mail: Andrzej.Luszczkiewicz@ig.pwr.wroc.pl
Jan.Drzymala@ig.pwr.wroc.pl
http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference/conf_uk.html

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

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
33/1999

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 33, 1999

Z. SADOWSKI
(EDITOR)

Wrocław 1999

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

zeszyt 33, 1999

Redaktor naukowy wydania
Z. SADOWSKI

Redaktorzy naukowi serii
Jan Drzymała, Andrzej Łuszczkiewicz

Rada Redakcyjna

Zofia Blaschke, Witold Charewicz, Janusz Girczys, Jerzy Iskra,
Andrzej Krysztafkiewicz, Janusz Laskowski, Janusz Lekki, Paweł Nowak,
Andrzej Pomianowski (honorowy przewodniczący),
Sławomir Sobieraj, Jerzy Szczypa[†], Kazimierz Sztaba (przewodniczący), Jan Hupka,
Tomasz Chmielewski, Beata Cwalina, Jerzy Sablik

Recenzenci

W. Apostołuk, W. Blaschke, Z. Blaschke, W. Charewicz, T. Chmielewski,
B. Cwalina, J. Drzymała, T. Farbiszewska, J. Girczys, J. Hupka, A. Krysztafkiewicz,
J. Lekki, A. Łuszczkiewicz, P. Nowak, J. Malewski, K. Małysa, A. Muszer, J. Sablik,
Z. Sadowski, S. Sanak-Rydlowska, K. Sztaba, T. Tumidajski, J. Więckowska,
P. Zagożdżon

Opracowanie redakcyjne

Robert Mikołajczuk

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

The papers published in *Physicochemical Problems of Mineral Processing* are abstracted in *Chemical
Abstracts*, *Metals Abstracts*, *Реферативный Журнал* and other resources
Streszczenia są dostępne także przez internet: Abstracts are available also via internet:
<http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference/>

Adres redakcji

Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej
Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
tel: 3441201, 3441202, fax: 3448123, telex: 0712254 pwr.pl
e-mail: Andrzej.Luszczkiewicz@ig.pwr.wroc.pl; Jan.Drzymała@ig.pwr.wroc.pl
<http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference>

Siedziba Redakcji

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

ISSN 0137-1282

SPIS TREŚCI

M. Achimovičová, P. Baláž, Z. Bastl, M. Sánchez, <i>Characterization of the solid residue of enargite Cu_3AsS_4 after alkaline leaching</i>	7
A. Borowiak-Resterna, A. Walczak, J. Szymanowski, <i>Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych mieszaniną N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu i oksymu 2-hydroksy-5-T-oktylobenzofenonu</i>	15
L. Domka, Z. Foltyniowicz, W. Urbaniak, K. Wienskowski, <i>Modyfikowane kaoliny - napełniacze PCW</i>	23
J. Girczys, J. Sobik-Szołtysek, <i>Uwalnianie i eliminacja metali ciężkich w osadnikach odpadów flotacji blendy</i>	33
J. Grodzka, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, B. Rager, <i>Otrzymywanie i modyfikacja napełniaczy węglanowo-krzemianowych</i>	45
S. N. Groudev, I. I. Spasova, I. M. Ivanov, <i>A combined chemical and biological heap leaching of an oxide gold-bearing ore</i>	55
B. Kołodziej, Z. Adamski, <i>Kwaśne ługowanie polimetalicznych rud kobaltu</i>	63
J. L. Komraus, Z. Adamczyk, <i>Przemiany minerałów żelaza podczas obróbki termicznej trzeciorzędowego bazaltu rejonu Jawora</i>	73
A. Krysztafkiewicz, I. Michalska, T. Jesionowski, M. Bogacki, <i>Wysoko zdyspergowane syntetyczne krzemiany cynku - przyszłościowe pigmenty ekologicznych farb krzemianowych</i>	83
A. Latała, T. Krzyśko-Lupicka, T. Farbiszewska, <i>Metoda ograniczania mikrologicznej korozji księgozbiorów</i>	93
A. Łuszczkiewicz, A. Muszer, <i>Złoto ze złożeń kruszyw naturalnych Rakowice koło Lwówka Śląskiego</i>	99
M. Młynarczuk, <i>Some remarks on the application of image analysis and image processing for the description of the geometrical structures of rocks</i>	107
W. Mułak, M. Chojnacka, P. Balaż, D. Wawrzak, <i>Wpływ aktywacji mechanicznej na właściwości fizykochemiczne pirytu mineralnego i węglowego</i>	117
J. Nałaskowski, J. Hupka, J. D. Miller, <i>Influence of dissolved gas on the interaction forces between hydrophobic surfaces in water - atomic force microscopy studies</i>	129
S. Ng, P. Warszyński, M. Zembala, K. Małysa, <i>Composition of bitumen-air aggregates floating to froth layer during processing of two different oil sands</i>	143
S. Pethő, M. M. Tarshan, <i>A new efficiency index for the evaluation of separator performance</i>	163
K. Pradel, <i>Laboratoryjne i przemysłowe wzbogacanie barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa - Gorc</i>	173
M. A. Rabah, M. A. Barakat, F. E. Farghaly, <i>Effect of addition of caustic soda on decoppering of hard lead using pyrite</i>	181
Z. Sadowski, T. Farbiszewska, J. Farbiszewska-Bajer, <i>Izolowanie bakterii rodzaju thiobacillus ze złoża złotostockiego</i>	191
W. Walkowiak, M. Ulewicz, <i>Kinetics studies of ion flotation</i>	201

MARCELA ACHIMOVIČOVÁ*, PETER BALÁŽ*, ZDENĚK BASTL**,
MARIO SÁNCHEZ***

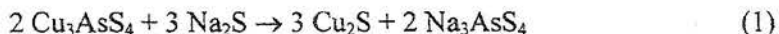
CHARACTERIZATION OF THE SOLID RESIDUE OF ENARGITE Cu_3AsS_4 AFTER ALKALINE LEACHING

The characterization of solid after alkaline leaching of enargite Cu_3AsS_4 is discussed. X-ray diffractometry for characterization of the physico-chemical transformations in bulk of source enargite concentrate resulted from alkaline leaching was used. The surface layers of the samples of enargite concentrate were investigated with XPS spectroscopy. The leaching of mechanically activated enargite concentrate with Na_2S leads to total extraction of arsenic (the content of As in a solid after leaching is 0.06%) and then decomposition of enargite (Cu_3AsS_4) with formation of new phases of copper sulphide and jarosite. XPS spectroscopy measurements did not registered the occurrence of arsenic in any chemical form in the sample of solid taken from leaching system.

Key words: enargite, alkaline leaching, solid residue, physico-chemical transformations

INTRODUCTION

Enargite Cu_3AsS_4 , like tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, belongs among the minerals important for copper metallurgy. The alkaline leaching of enargite with sodium sulphide follows the equation:



This leaching process is selective. Arsenic passes into leach while produced copper sulphide represents the raw material suitable for pyro-treatment (Baláž et al., 1995). The contents of pentavalent and trivalent forms of arsenic depend on the presence of polysulphides in leaching solution (Hiskey et al., 1988).

* Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, SLOVAKIA

** J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, 182 23 Praha 8, CZECH REPUBLIC

*** University of Concepción, Cassilla P.O.Box 53 – C, Concepción, CHILE

In our previous study we have shown that the alkaline leaching of enargite enables the recovery of arsenic in solution exceeding 90 % (Achimovičová et al., 1998; Baláž et al., 1999; Baláž et al., 1998). Moreover, it has been found that the mechanical activation of mineral by grinding in stirring ball mill 60 minutes enhances the rate of arsenic extraction.

The aim of this study is to estimate the bulk and surface properties of solid from alkaline leaching of mechanically activated enargite concentrate by means of X-ray diffractometry and XPS spectrometry.

EXPERIMENTAL

Materials

The investigations were carried out with enargite concentrate (El Indio, Chile) of the following chemical composition: 38.64% Cu, 12.03% As, 0.95% Fe, 0.58% Sb, <0.004% Pb, 0.006% Zn, 21.28% SiO₂.

Mechanical activation

The mechanical activation of the source of enargite concentrate was performed in a stirring ball mill (attritor) Molinex PE 075 (Netzsch, Germany) under the following conditions: weight of concentrate 20 g, 2000 g of iron balls (diameter 2 mm), 200 ml of water, 60 min, 1000 revolutions/min.

XRD analysis

The qualitative examination of transformations in bulk of enargite concentrate after alkaline leaching was by using a diffractometer Rigaku Rad 3 (Japan) under the conditions: radiation CuK α , 40 kV, 20 mA and rate of goniometer 1°/min.

XPS analysis

The XPS measurements were carried out using an ESCA 3 Mk II instrument (VG Scientific, Great Britain) in a vacuum of 10⁻⁶ Pa. The AlK α radiation ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) was used for electron excitation, the transmission energy of the electron analyzer was 20 eV and input slit width was 4 mm. The surface stoichiometry was calculated from integral intensities of photoelectron lines As (3d), Cu(3p), S(2p) and C(1s), measured individually in the regime of high resolution. To eliminate the sublimation of the elements the samples were cooled to liquid nitrogen temperature during spectra accumulation.

Chemical leaching

The leaching was investigated in a 1000 ml glass reactor containing 400 ml of leaching solution ($100 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S} + 50 \text{ g l}^{-1} \text{ NaOH}$ and 4 g of enargite concentrate. The leaching was performed for 120 and 30 minutes at 90°C and at stirring rate of 500 min^{-1} . Samples (5 ml) of the solution were withdrawn at appropriate time intervals for determination of the dissolved elements by atomic absorption spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The physico-chemical transformations in bulk of enargite concentrate after alkaline leaching were evaluated by the method of X-ray diffractometry. The X-ray analysis of the as-received sample of enargite concentrate and of the solid residue of this concentrate mechanically activated for 60 minutes and subjected to 30 minutes leaching showed considerable changes in structure of solid phase after leaching with Na_2S . Figs 1 and 2 represent diffractograms of the as-received sample of enargite concentrate and of the solid residue after leaching. Then reveal that the diffraction lines of enargite Cu_3AsS_4 disappeared and the lines of new phases of copper sulphide $\text{Cu}_3\text{S}_{2.8}$ and jarosite $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ appeared.

The surface layers of the samples of enargite concentrate were investigated by XPS spectroscopy. The survey XPS spectra in Fig. 3 demonstrate the presence of arsenic, copper, sulphur and carbon in surface layers of the samples. Moreover, the above elements as well as silicium and sodium were also identified (Table 1). Silicium originated from quartz in the sample (21.28%) and sodium cause from leaching medium (Na_2S). Its original relative value 6.0 (sample 3) decreased to 0.5 (sample 4) after washing the sample with water.

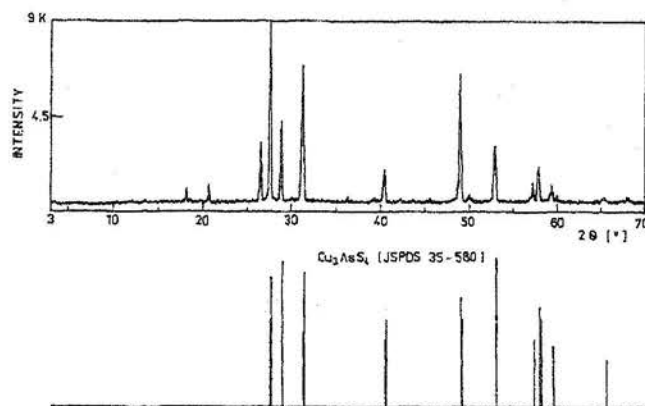


Fig. 1. Diffractogram of the as-received sample of enargite concentrate

Rys. 1. Dyfraktogram próbki koncentratu emegritu

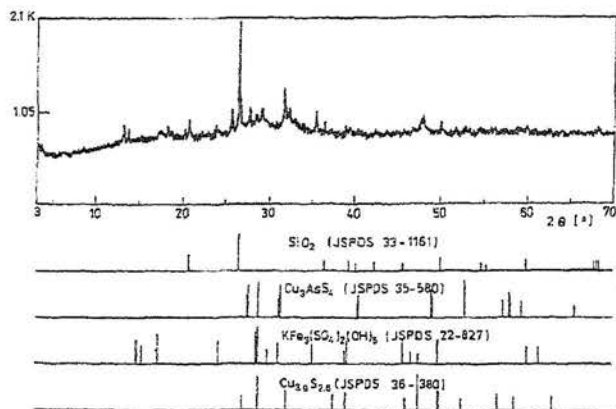


Fig. 2. Diffractogram of the solid residue after alkaline leaching of the enargite concentrate mechanically activated 60 minutes

Rys. 2. Dyfraktogram suchej pozostałości po alkalicznym ługowaniu koncentratu enagritu mechanicznie aktywowanego przez 60 minut

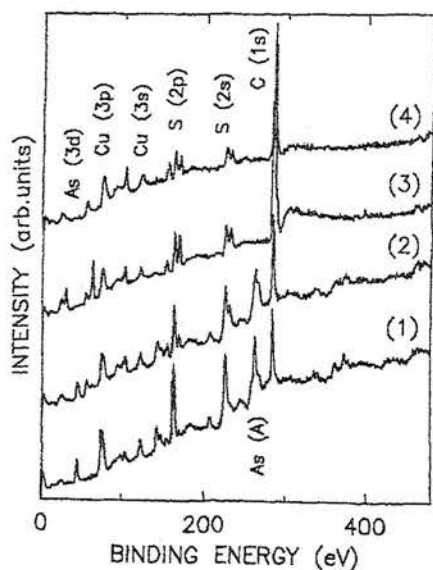


Fig. 3. The survey XPS spectra of enargite concentrate: (1= as-received sample; 2=enargite ground for 60 min.; 3=enargite ground for 60 min. and subsequently leached; 4=solid residue after grinding, leaching and washing with H₂O)

Rys. 3. Widmo XPS koncentratu enagritu (1= próbka przed ługowaniem, 2= enagrit mielony przez 60 minut, 3= enagrit mielony przez 60 minut, a następnie ługowany, 4= sucha pozostałość po mieniu, ługowaniu i przemyciu wodą)

In the course of leaching the sodium sulphide (Na₂S) degrades to the sulphate and, therefore, an increased content of oxygen and hexavalent sulphur appears in sample 3 (Fig. 4). The water-soluble Na₂SO₄ can be removed by washing and thus the content of oxygen and sulphur in sample 4 decreases. Samples 2 and 4 are contaminated by iron, which is originated from abrasion during milling (Fig. 5).

Tab. 1 Relative atomic concentrations of elements in samples of enargite concentrate. Concentrations of elements are referred to Cu concentrations: (1= as-received sample, 2 = enargite ground for 60 min., 3 = enargite ground for 60 min. and subsequently leached, 4 = solid residue after grinding, leaching and washing with H_2O)

Tab. 1. Względne stężenia atomowe pierwiastków w próbkach koncentratu enagritu. Stężenia pierwiastków są odniesione do stężenia Cu: (1= próbka przed ługowaniem, 2= enagrit mielony przez 60 minut, 3= enagrit mielony przez 60 minut, a następnie ługowany, 4= sucha pozostałość po mieleniu, ługowaniu i przemyciu wodą)

Sample No.	As	S	O	C	Si	Na
1	0.6	1.8	1.8	3.7	0.2	-
2	0.7	2.1	6.5	5.8	0.6	-
3	-	3.4	17.6	20.0	1.0	6.0
4	-	1.7	9.2	6.5	1.0	0.5

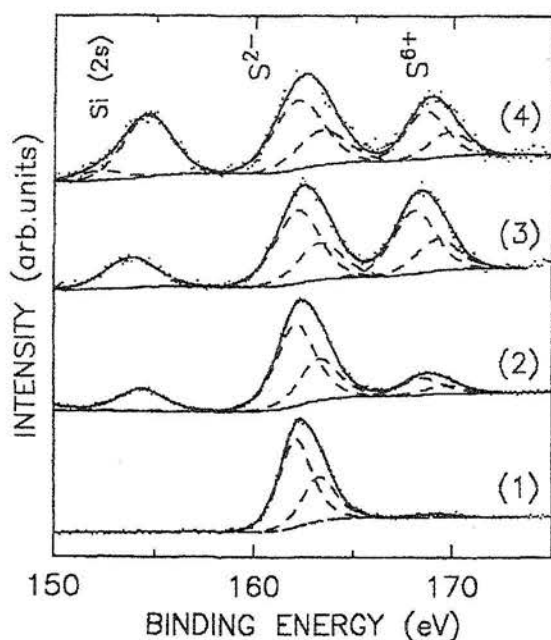


Fig. 4. XPS S(2p) spectra of enargite concentrate: (1= as-received sample; 2=enargite ground for 60 min.; 3=enargite ground for 60 min. and subsequently leached; 4=solid residue after grinding, leaching and washing with H_2O)

Rys. 4. Widmo XPS S(2p) koncentratu enagritu: (1= próbka przed ługowaniem, 2= enagrit mielony przez 60 minut, 3= enagrit mielony przez 60 minut, a następnie ługowany, 4= sucha pozostałość po mieleniu, ługowaniu i przemyciu wodą)

The XPS spectra and their quantitative evaluation unambiguously made evident the effectiveness of alkaline leaching of enargite. Arsenic was not present in the samples of solid after leaching and the original trivalent form of arsenic was transformed into the pentavalent form in the course of mechanical activation (Table 1).

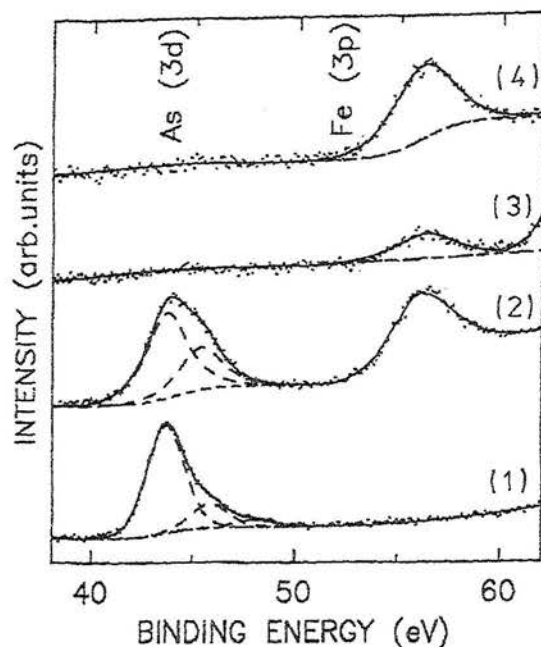


Fig. 5. XPS As(3d) and Fe(3p) spectra of enargite concentrate: (1= as-received sample; 2=enargite ground for 60 min.; 3=enargite ground for 60 min. and subsequently leached; 4=solid residue after grinding, leaching and washing with H₂O)

Rys. 5. Widmo XPS As(3d) i Fe(3p) koncentratu enagritu: (1= próbka przed ługowaniem, 2= enagrit mielony przez 60 minut, 3= enagrit mielony przez 60 minut, a następnie ługowany, 4= sucha pozostałość po mieleniu, ługowaniu i przemyciu wodą)

The effectiveness of alkaline leaching of enargite concentrate can also be evaluated the results of chemical analysis of the solid residue from leaching of mechanically activated sample. It appears that the content of arsenic in a solid residue fell on 0.06%.

Tab. 2 Relative concentration of sulphur and arsenic oxidative states in the enargite concentrate samples (1 = as-received sample, 2 = enargite ground for 60 min., 3 = enargite ground for 60 min. and subsequently leached, 4 = solid residue after grinding, leaching and washing with H₂O)

Tab. 2. Względne stężenia siarki i arsenu na różnych stopniach utlenienia w próbkach koncentratu enagritu (1= próbka przed ługowaniem, 2= enagrit mielony przez 60 minut, 3= enagrit mielony przez 60 minut, a następnie ługowany, 4= sucha pozostałość po mieleniu, ługowaniu i przemyciu wodą)

Sample No.	Sulphur		Arsenic	
	S ²⁻	S ⁶⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
1	97	3	82	18
2	83	17	67	33
3	54	46	-	-
4	65	35	-	-

CONCLUSION

The changes in the bulk and surface of enargite were investigated resulted by alkaline leaching with Na_2S . It has unambiguously been evidenced by the method of X-ray diffractometry and XPS spectroscopy that the application of alkaline leaching is evidently efficient from the view-point of arsenic extraction from enargite concentrate because no arsenic was found in any chemical form in the sample subjected to leaching. Moreover, this application is selective because copper remains in the solid residue.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was kindly supported in part by the Slovak Grant Agency for Science (grant No. 2 /6101/99).

REFERENCES

- ACHIMOVIČOVÁ M., BALÁŽ P., SÁNCHEZ M., 1998, *Alkaline leaching of arsenic and antimony from enargite*, Acta Metallurgica Slovaca 4, 33 – 37.
- BALÁŽ P., SEKULA F., JAKABSKÝ Š., KAMMEL R., 1995, *Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite*, Minerals Engineering 8, 1299 – 1308.
- BALÁŽ P., ACHIMOVIČOVÁ M., SÁNCHEZ M., 1998, *Selective leaching of arsenic from mechanically activated enargite*, In: Proc. IV. Int. Conf. on clean technologies for the mining industry, Santiago-Chile, 297 – 303.
- BALÁŽ P., ACHIMOVIČOVÁ M., SÁNCHEZ M., KAMMEL R., 1999, *Attrition grinding and leaching of enargite concentrate*. Metall 1-2, 53-56.
- HISKEY J. B., ATLURI V. P., 1988, *Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants*, Min. Proc. Extr. Met. Rev. 4, 95 – 134.

Achimovičová M., Baláž P., Bastl Z., Sánchez M., Charakterystyka stałej pozostałości po alkalicznym ługowaniu enargitu Cu_3AsS_4 , *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 7-14 (w jęz. angielskim)

Przedyskutowano charakterystyczne cechy suchej pozostałości po alkalicznym ługowaniu enargitu Cu_3AsS_4 . W celu charakteryzacji fizykochemicznych przemian w suchej pozostałości posłużono się dyfraktogramem rentgenowskim koncentratu enargitu otrzymanego z ługowania. Warstwy powierzchniowe próbek koncentratu enargitu badano przy pomocy spektroskopii XPS. Ługowanie mechanicznie

aktywowanego enagritu z Na_2S prowadzi do całkowitej ekstrakcji arsenu (zawartość As w suchej pozostałości po ługowaniu wynosi 0,06%), a następnie do dekompozycji enagritu Cu_3AsS_4 z utworzeniem nowych faz siarczku miedzi i jarosytu. Pomiar wykonany techniką spektroskopii XPS nie wykazał obecności arsenu w żadnej postaci w próbce otrzymanej po ługowaniu.

ALEKSANDRA BOROWIAK-RESTERNA*, ANETA WALCZAK*,
JAN SZYMANOWSKI*

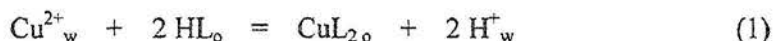
EKSTRAKCYJA MIEDZI(II) Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH MIESZANINĄ N,N,N',N'-TETRAHEKSYLOPIRYDINO-3,5- DIKARBOKSYAMIDU I OKSYMU 2-HYDROKSY-5-t- OKTYLOBENZOFENONU

Wykazano użyteczność równowagowej mieszaniny N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydrokso-5-t-oktylobenzofenonu (HL) do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych. Przy stężeniu jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M dominującym kompleksem jest solwat CuCl_2S_2 . Przemysławając fazę organiczną wodą uzyskuje się odmycie jonów chlorkowych i przeniesienie miedzi z solwatu w chelat CuL_2 . Równocześnie następuje niepożądane odmycie 4,5 - 16% miedzi(II), które rośnie ze wzrostem udziału solwatu.

Słowa kluczowe: ekstrakcja miedzi(II), roztwory chlorkowe, mieszane ekstrahenty

WPROWADZENIE

Hydroksyoksymy HL stosowane są od trzydziestu lat do selektywnego wydzielania jonów miedzi z kwaśnych roztworów siarczanowych (Szymanowski 1990, 1993). W wyniku kompleksowania powstaje chelat CuL_2 rozpuszczalny w fazie węglowodorowej, a do fazy wodnej przechodzą protony.

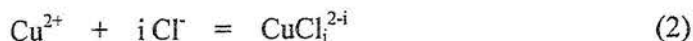


W efekcie następuje zakwaszenie fazy wodnej. Z jednej strony umożliwia to odwrócenie procesu i zreekstrahowanie miedzi z fazy organicznej poprzez działanie kwasem siarkowym o stężeniu około 170 g/dm^3 . Z drugiej strony ogranicza ekstrakcję wyłącznie do roztworów rozcieńczonych, zawierających $3 - 7 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$.

Ługowanie koncentratów siarczkowych rud miedzi realizowane za pomocą chlorku żelaza(III) prowadzi do uzyskania roztworów zawierających kilkadziesiąt

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

$\text{g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ oraz 4 - 6 M Cl^- . Jony miedzi występują więc głównie w formie chlorokompleksów



co stanowi drugi czynnik nie sprzyjający ekstrakcji hydroksyoksymami.

Firma ZENECA opracowała ekstrahent solwujący ACORGA CLX 50 do ekstrakcji miedzi z takich roztworów chlorkowych (Dalton i in. 1983) oraz zaproponowała proces CUPREX (Dalton i in. 1988). Substancję czynną w ekstrahencie ACORGA CLX 50 stanowi ester diizodecyłowy kwasu pirydyno-3,5-dikarboksylowego, który wiąże obojętny chlorokompleks miedzi CuCl_2 .



Reekstrakcja zachodzi łatwo pod wpływem wody.

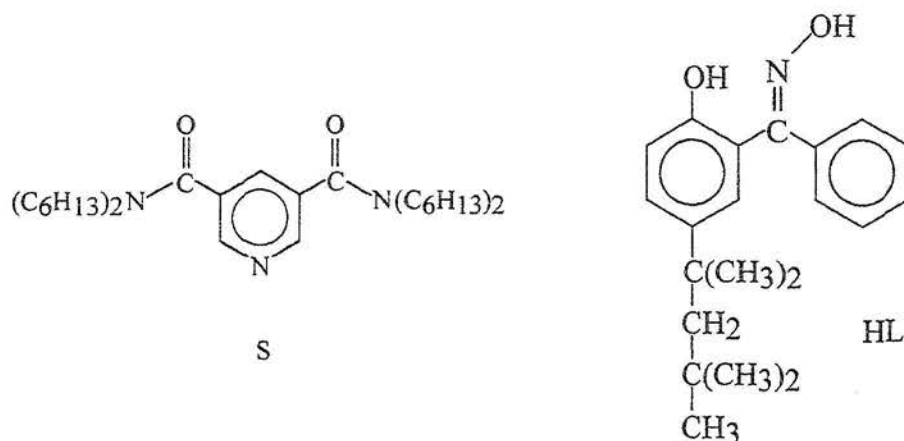
W wyniku procesu ekstrakcji i reekstrakcji uzyskuje się oczyszczony i zateżony roztwór chlorkowy. Elektroliza takich roztworów prowadzi do wydzielenia miedzi w formie granulek, co zdaniem większości badaczy eliminuje praktyczną użyteczność takiego procesu.

Alternatywnym procesem może być ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych mieszaniną ekstrahentów: zasadowego (np. trioktyloaminy) i chelatującego (np. hydroksyoksymu) (Kyuchoukov i in. 1991, 1993) względnie dwufunkcyjnym ekstrahentem zasadowo-chelatującym (np. pochodną 8-hydroksychinoliny) (Kyuchoukov i in. 1994, 1997), co umożliwia nie tylko wydzielenie i zateżenie jonów miedzi, lecz również przeprowadzenie jej z roztworu chlorkowego do siarczanowego. Ekstrakcja nie jest jednak selektywna w stosunku do jonów Fe(III) , które łatwiej tworzą chlorokompleks od jonów Cu(II) i są efektywnie ekstrahowane ekstrahentami zasadowymi.

Celem pracy było zbadanie możliwości ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych równomolową mieszaniną N,N,N',N' -tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) oraz przeniesienia miedzi w fazie organicznej z solwatu CuCl_2S_2 w chelat CuL_2 , który w kolejnym etapie reekstrakcji można rozłożyć w tradycyjny sposób działając kwasem siarkowym. Oba powyższe ekstrahenty wykazują selektywność ekstrakcji miedzi(II) w obecności nadmiarowych ilości jonów żelaza.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Jako ekstrahenty stosowano modelowe indywidualne substancje:



Syntezę N,N,N',N'-tetraheksylopyrydino-3,5-dikarboksyamidu (S) przeprowadzono w procesie dwuetapowym:

synteza dichlorku kwasu pyrydino-3,5-dikarboksyowego z kwasu pyrydino-3,5-dikarboksyowego i chlorku tionylu w obecności pyrydyny,
reakcja acylowania diheksyloaminy surowym chlorkiem kwasowym w obecności pyrydyny.

Warunki reakcji były analogiczne jak w syntezie N,N-diheksylopyrydino-3-karboksyamidu (Borowiak-Resterna 1994).

Syntezę oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) przeprowadzono metodą opisaną przez Olszanowskiego i in. 1996.

Jako rozpuszczalnik do ekstrakcji stosowano toluen. Fazę wodną stanowiły roztwory o zmieniającym się stężeniu jonów chlorkowych (od 0,1 do 6 M), o stałej aktywności wody ($a_w = 0,617$ lub $0,835$) i stałym stężeniu rozpuszczonych substancji ($\sigma = 12,0$ lub $8,0$ M). Stałą aktywność wody uzyskiwano poprzez rozpuszczenie odpowiednich ilości LiCl, NaCl, LiNO₃, NaNO₃ i Mg(NO₃)₂ przedstawionych w poprzedniej pracy (COTE i in. 1994).

Ekstrakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy stosunku faz równym 1. Stężenie ekstrahenta w toluenie wynosiło 0,1 lub 0,2 M, a stężenie miedzi w fazie wodnej 10^{-2} M.

Do rozłożenia kompleksu CuCl₂S₂, odmycia jonów chlorkowych i przeprowadzenia miedzi(II) w chelat CuL₂ stosowano wodę redestylowaną przy stosunku faz 1:1.

Zawartość miedzi w fazie wodnej oznaczano na drodze miareczkowania za pomocą wersenianu disodu (EDTA) lub spektrofotometrycznie stosując dietyloditiokarbaminian sodu. Zawartość chlorków w fazie wodnej oznaczono metodą Mohra stosując do miareczkowania 0,1 N AgNO_3 .

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 1 ilustruje wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję miedzi z roztworów o aktywności wody $a_w = 0,835$ ($\sigma = 8,0$ M). Uzyskano typową oczekiwaną zależność. Przy niskim stężeniu jonów chlorkowych faza wodna zawiera znaczne ilości kationów miedzi(II), które są efektywnie ekstrahowane hydroksyoksymem. Wzrostowi stężenia jonów chlorkowych towarzyszy powstawanie większych ilości chlorokompleksów miedzi, a tym samym obniżenie efektywności ekstrakcji hydroksyoksymem. Rośnie natomiast efektywność ekstrakcji odczynnikiem solwującym. Przy ekstrakcji hydroksyoksymem HL występuje istotne zakwaszenie fazy wodnej. Zjawisko to nie występuje przy ekstrakcji amidem S.

Uzyskane wyniki wykazują, że przy stosowaniu mieszaniny HL i S należy się spodziewać tworzenia zarówno chelatu CuL_2 jak i solwatu CuCl_2S_2 , przy czym ich proporcja uzależniona jest od stężenia jonów chlorkowych.

Tab. 1. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych indywidualnymi ekstrahentami wyrażona procentem ekstrakcji ($c^\circ_{\text{Cu}} = 10^{-2}$ M, pH = 3,1, $a_w = 0,835$, $\sigma = 8,0$ M)

Tab. 1. Extraction of copper(II) from chloride solutions with individual extractants expressed by percent of copper extracted ($c^\circ_{\text{Cu}} = 10^{-2}$ M, pH = 3.1, $a_w = 0.835$, $\sigma = 8.0$ M)

[Cl] M	S		HL	
	0,1 M	0,2 M	0,1 M	0,2 M
0,1	7,3	29,7	79,9	91,0
1	33,7	66,7	73,4	87,8
2	42,5	78,8	67,4	83,8
3	42,9	81,4	61,4	78,3
4	43,7	83,7	55,0	71,5

Odmierna sytuacja wystąpiła w przypadku ekstrakcji miedzi z roztworów o niższej aktywności wody ($a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M), tzn. zawierających wyższe stężenia elektrolitów (Tabela 2). Charakter zmian efektywności ekstrakcji spowodowany wzrostem stężenia jonów chlorkowych jest analogiczny do omówionego poprzednio. W tym jednak przypadku już przy niskim stężeniu jonów chlorkowych (nieco poniżej 0,1 M) uwidacznia się przewaga odczynnika solwującego. Pozwala on na nieomal ilościowe wyekstrahowanie miedzi przy stężeniu jonów chlorkowych nie niższym niż 1 M.

Tab. 2. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych indywidualnymi ekstrahentami wyrażona procentem ekstrakcji ($c^{\circ}_{\text{Cu}} = 10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{\text{ekstr}} = 0,2$ M, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M)

Tab. 2. Extraction of copper(II) from chloride solutions with individual extractants expressed by percent of copper extracted ($c^{\circ}_{\text{Cu}} = 10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{\text{extr}} = 0,2$ M, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M)

[Cl ⁻]	S	HL
M	%	%
0,1	92,2	94,9
1	97,9	87,2
2	98,7	78,7
3	98,7	74,5
4	98,7	64,9
5	99,0	53,2
6	99,4	48,2

Przy zastosowaniu mieszaniny ekstrahentów do ekstrakcji miedzi z typowych roztworów o stężeniu jonów chlorkowych w granicach 4-6 M należy spodziewać się dominacji solwatu w fazie organicznej, co znajduje potwierdzenie w wynikach przedstawionych w tabeli 3.

Procent ekstrakcji miedzi E nieznacznie rośnie od 62,1 do 66,9 % przy wzroście stężenia jonów chlorkowych od 0,1 do 6 M. Udział kompleksu CuCl_2S_2 w fazie organicznej wyznaczony z ilości jonów chlorkowych odmytych wodą i zdefiniowany zależnością $[\text{CuCl}_2\text{S}_2]/([\text{CuCl}_2\text{S}_2] + [\text{CuL}_2])$ (kolumna trzecia w tabeli 3) rośnie od około 16 % przy stężeniu jonów chlorkowych 0,1 M do 60 - 62 % przy stężeniach jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M.

Przemycie wodą fazy organicznej prowadzi do ilościowego odmycia jonów chlorkowych przy równoczesnym przejściu miedzi z solwatu w chelat.



Odmyciu ulegają również pewne ilości miedzi, co obniża zawartość miedzi w fazie organicznej. Końcowy procent wyekstrahowania miedzi E_k zmienia się w granicach 58 - 51 %. Ilość odmytej miedzi zależy od stężenia solwatu w fazie organicznej i rośnie od 4,5 do 16 %, gdy udział CuCl_2S_2 rośnie od 16,3 do 61,7 %.

Efekt ten można zapewne tłumaczyć względami kinetycznymi. Rozłożenie solwatu wymaga obecności cząsteczek wody, a więc zachodzi zapewne na granicy faz lub w jej pobliżu. Przy nadmiarze hydroksyoksymu następuje szybkie skompleksowanie miedzi, lecz jej część przedostaje się do fazy wodnej.

Zarówno ekstrakcji, jak i przemycaniu fazy organicznej wodą, towarzyszy zakwaszenie fazy wodnej (Tabela 4). Na etapie ekstrakcji wynika to z tworzenia pewnej ilości chelatu i wydzielania jonów wodorowych zgodnie z reakcją 1. Jony wodorowe wydzielają się również przy przejściu miedzi z solwatu w chelat (reakcja 4). W efekcie pH po ekstrakcji i przemyciu fazy organicznej wodą wynosi odpowiednio 0,7 - 1 i 2 - 2,2.

Tab. 3. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych równomolową mieszaniną N,N,N',N'-tetraheksylo-pirydino-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) ($c^{\circ}_S = c^{\circ}_{HL} = 0,1 \text{ M}$, $c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2} \text{ M}$, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12 \text{ M}$)

Tab. 3. Extraction of copper(II) from chloride solutions with an equimolar mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide (S) and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime ($c^{\circ}_S = c^{\circ}_{HL} = 0,1 \text{ M}$, $c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2} \text{ M}$, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12 \text{ M}$)

[Cl ⁻]	E	Udział solwatu	Reekstrakcja Cu(II)	E _k
M	%	%	%	%
0,1	62,1	16,3	4,5	58,1
1	65,3	31,2	5,6	59,8
3	69,5	59,2	9,0	64,1
4	68,8	60,6	12,9	62,0
5	66,5	61,0	14,1	59,5
6	66,9	61,7	16,0	50,9

Tab. 4. pH fazy wodnej po ekstrakcji i przemyciu wodą (wyjściowe pH surówki 3,1 - 3,2)

Tab. 4. pH of the aqueous phase after extraction and scrubbing with water (initial pH of feed 3.1 - 3.2)

[Cl ⁻]	Po ekstrakcji	Po przemyciu
1,0	0,7	2,2
5,0	0,9	2,0
6,0	1,0	2,0

Badany układ wykazuje przewagę nad systemem zawierającym dwufunkcyjną pochodną 8-hydroksychinoliny (Kyuchoukov i in. 1994, 1997). Odmycie jonów chlorkowych i przejście jonu metalu(II) z pary jonowej w chelat uzyskiwano bowiem stosując do przemycia roztwór amoniakalny, co prowadziło do gromadzenia się chlorku amonu w układzie. To negatywne zjawisko nie występuje w układzie zawierającym N,N,N',N'-tetraheksylopirydino-3,5-dikarboksyamid i oksym 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu, gdyż odmycie jonów chlorkowych zachodzi już pod wpływem wody, a hydroksyoksym jest dostatecznie silnym ekstrahentem, aby skompleksować miedź przy pH 2.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazują użyteczność równomolowej mieszaniny N,N,N',N'-tetraheksylopirydino-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych. Przy stężeniu jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M dominującym kompleksem jest solwat

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{S}_2$. Przemijając fazę organiczną wodą uzyskuje się odmycie jonów chlorkowych i przeniesienie miedzi z solwatu w chelat CuL_2 . Równocześnie jednak, zapewne ze względów kinetycznych, następuje odmycie pewnej ilości jonów miedzi (4,5 - 16 %), która rośnie ze wzrostem udziału solwatu, tzn. wzrostem stężenia jonów chlorkowych w wyjściowej surówce.

PODZIĘKOWANIE

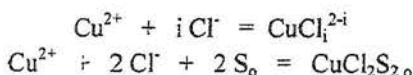
Badania były finansowane w ramach grantu KBN nr 3 TO9 B 051 14.

LITERATURA

- BOROWIAK-RESTERNA A., 1994, *Extraction of copper from acid chloride solutions by N-alkyl- and N,N'dialkyl-3-pyridinecarboxamides*, Solvent Extr. Ion Exch., 12, 557-569
- COTE G., JAKUBIAK A., BAUER D., SZYMANOWSKI J., MOKILI B., POITRENAUD C., 1994, *Modelling of extraction equilibrium for copper(II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant water activity and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in the aqueous solution*, Solvent Extr. Ion Exch., 12, 99-120
- DALTON R. F., PRICE R., QUAN P. M., STEWARD D., 1983, *Process for the extraction of metal values and novel metal extractants*. Eur. Patent No. 57 797
- DALTON R. F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1988, *Cuprex - new chloride - based hydrometallurgical process for copper recovery from sulphide ores*. Min. Eng., 40, 24-28
- KYUCHOUKOV G., MIHALOV L., 1991, *A novel method for recovery of copper from hydrochloric acid solutions*. Hydrometallurgy, 27, 361-369
- KYUCHOUKOV G., MISHONOV I., 1993, *A new extractant mixture for recovery of copper from hydrochloric etching solution*. Solvent Extr. Ion Exch., 11, 555-567
- KYUCHOUKOV G., KOUNEV R., 1994, *Copper transfer from hydrochloric acid into sulphuric acid solution by means of Kelex 100*. Hydrometallurgy, 35, 321-342
- KYUCHOUKOV G., JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1997, *Zinc(II) extraction from chloride solutions by KELEX 100*. Solvent Extr. Res. Rev., Japan, 4, 1-11
- OLSZANOWSKI A., BŁASZCZAK J., SZYMANOWSKI J., 1996, *Alkaline condensation of benzotrichlorine with 4-alkylphenols as the synthesis method of copper extractants*. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 422-429
- SZYMANOWSKI J., 1990, *Copper Extraction with Hydroxyoximes*, PWN, Warszawa
- SZYMANOWSKI J., 1993, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, USA

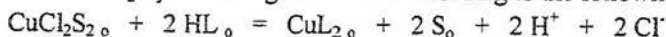
Borowiak-Resterna A., Walczak A., Szymanowski J., Extraction of copper(II) from chloride solution with mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 15-22, (Polish text)

The usefulness of equimolar mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide (S) and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime (HL) for copper(II) extraction from chloride solutions is demonstrated. Extraction was carried out at constant water activity ($a_w = 0.617$ or 0.835) and constant total concentration of ions and molecules dissolved in aqueous solution ($\sigma = 12.0$ or 8.0 M, respectively). Solvate CuCl_2S_2 is the dominant complex at chloride concentration in the aqueous phase equal to $4 - 6$ M in an agreement with the following reactions:



with $i = 1 - 4$.

Chloride ions are recovered from the organic phase and copper(II) is transferred from the solvate into the chelate CuL_2 by scrubbing with water according to the following equation:



Undesired stripping of copper(II) (4.5 - 16 %), however, occurs which increases with an increase of the content of solvate in the organic phase.

LUDWIK DOMKA*, ZENON FOLTYNOWICZ**, WŁODZIMIERZ URBANIAK*,
KRZYSZTOF WIENSKOWSKI**

MODYFIKOWANE KAOLINY - NAPEŁNIACZE PCW

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem modyfikowanych kaolinów w PCW. Wykorzystano w tym celu kaolin krajowy ze złoża Maria III. Do modyfikacji zastosowano aminosilany z grupy silanowych związków wiążących. Wykazano wyraźny wpływ użytych silanów na parametry fizykochemiczne kaolinu, szczególnie przy dodatkowej modyfikacji silanów acetyloacetone. Modyfikowane kaoliny wyraźnie poprawiają wytrzymałość PCW, szczególnie przy 10 i 15% zawartości w mieszaninie kaolinów modyfikowanych silanami (przede wszystkim poprawie ulega wydłużenie względne PCW).

Słowa kluczowe: kaolin, chemiczna modyfikacja powierzchni, PCW

WPROWADZENIE

Kaoliny jako napełniacze wzmacniające są to środki pomocnicze pochodzenia naturalnego, które po wprowadzeniu do matrycy polimerowej tworzą kompozyty o polepszonych właściwościach fizyko mechanicznych. Zastosowanie kaolinów wpływa na poprawę parametrów wytrzymałościowych mieszanek polimerowych, takich jak udarność, wydłużenie względne, wytrzymałość na zerwanie oraz właściwości użytkowe (odporność na światło, suchy dotyk powierzchni, zmniejszenie palności, poprawa przetwarzalności). Uzyskane parametry eksploatacyjne w dużym stopniu uzależnione są od oddziaływań pomiędzy napełniaczem a polimerem, które limitowane są naturą powierzchni napełniacza (Domka 1983, 1990, 1994). Dla zwiększenia wzajemnych oddziaływań w napełnianych układach powierzchnię napełniaczy poddaje się modyfikacji substancjami zwiększającymi to oddziaływanie - tzw. promotorami adhezji, najczęściej związkami krzemooorganicznymi (Mittal 1992).

Aktywność napełniaczy kaolinowych zależy od wielkości powierzchni właściwej, stopnia dyspersji w ośrodku elastomerowym, oddziaływań napełniacz-polimer oraz

* Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

** Katedra Towaroznawstwa Artykułów Przemysłowych, Wydział Towaroznawstwa, Akademia Ekonomiczna, al. Niepodległości 10, 60-967 Poznań

napełniacz-napełniacz (Pluedemmann 1974). Silne oddziaływania między poszczególnymi cząstkami np. typu wiązań wodorowych mogą być przyczyną tworzenia w ośrodku elastomerowym własnej sieci przestrzennej napełniacza czyli „struktury”. Właściwości adsorpcyjne kaolinów zależą przede wszystkim od ilości grup silanolowych lub aluminolowych na ich powierzchni. Kaoliny stosowane w przetwórstwie PCW powinny spełniać takie wymagania jak: całkowita obojętność chemiczna w stosunku do tworzywa i stosowanych środków pomocniczych, termostabilność, zdolność do szybkiej dyspersji w tworzywie, niska zdolność adsorpcji zmiękczaczy, białość i jednorodność. Ponadto powinny możliwie jak najmniej pogarszać własności mechaniczne tworzywa oraz być stosunkowo tanie. Korzyści ekonomiczne wynikające ze stosowania modyfikowanych napełniaczy mineralnych w tworzywach zależą od: ceny polimeru i napełniacza, poziomu zawartości napełniacza i ilości produkowanego tworzywa. W zależności od tych danych zastosowanie modyfikowanych napełniaczy może zwiększyć lub zmniejszyć całkowity koszt tworzywa.

W niniejszych badaniach oparto się głównie na modyfikacji kaolinu silanowymi związkami wiążącymi, syntezowanymi w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM. Dodatkowym bodźcem do wykorzystania tych związków jest fakt pojawienia się ich na polskim rynku (Unisil Tarnów).

W pracy przedstawiona zostanie fizykochemiczna ocena kaolinu surowego i modyfikowanego aminosilanami jako napełniacza PCW.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały

Badaniom poddano kaolin szlamowany pozyskiwany wyłącznie z rozsypliwego, słabo związanego piaskowca kaolinowego, ze złoża Maria III w Nowogrodźcu koło Bolesławca. Obecnie Kopalnia Surowców Mineralnych „SURMIN-KAOLIN” Spółka Akcyjna specjalizuje się w produkcji kaolinów (roczna produkcja 50 tys. Mg) i wysokogatunkowych iłów ceramicznych biało wypalających się (6 tys. Mg iłów, 120 tys. Mg piasków). Do badań użyto kaolin przesiany przez sito 0,63 μm .

Skład chemiczny i podstawowe właściwości fizykochemiczne kaolinu przedstawiono w tabeli 1

Do modyfikacji powierzchni kaolinu zastosowano następujące silanowe związki wiążące (firmy Witco oraz Unisil Tarnów):

A-1100 3-aminopropylotrietoksysilan (Witco),

A-1160 N-[3-(trimetoksysililo)propylo]dietylenotriamina (Witco),

U-15 N-[2-(aminoetylo)]-3-aminopropylotrimetoksysilan (Unisil Tarnów),

a także do modyfikacji silanów użyto dodatkowo acetyloaceton uzyskując ketoiminy.

Tab. 1. Skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne surowego kaolinu ze złoża Maria III

Tab. 1. Chemical composition and physicochemical properties of raw kaolin from Maria III deposit

Składnik / parametr	Wartości
SiO ₂ [%]	48,52
Al ₂ O ₃ [%]	37,31
CaO [%]	0,33
Fe ₂ O ₃ [%]	1,50
H ₂ O [%]	1,0
pH roztworu wodnego	6,0
ciężar właściwy [g/cm ³]	2,6
powierzchnia właściwa [m ² /g]	12,6
średnia wielkość cząstek [μm]	0,6
absorpcja wody [g/100g]	60,0
absorpcja oleju parafinowego [g/100g]	72,0

Metody

Modyfikację przeprowadzono w różnych warunkach doświadczalnych zmieniając silany, oraz ich ilości (1 i 3 cz. wag. silanu na 100 cz. wag. kaolinu). Modyfikację powierzchni zrealizowano kosztem grup silanolowych (lub aluminolowych) obecnych na powierzchni kaolinu. Istotną sprawę stanowi dobór ilości roztworu związku modyfikującego w stosunku do ilości kaolinu. Przyjęto, że modyfikację prowadzi się wyłącznie przez powierzchniowe zwilżanie kaolinu do momentu uzyskania jednorodnej zwilżonej masy (około 150 cm³ roztworu związku modyfikującego na 1 kg kaolinu) (DOMKA 1983). Silany rozpuszczono w odpowiedniej ilości mieszaniny woda-metanol (1:4 objętości), w ten sposób aby nastąpiło powierzchniowe zwilżenie kaolinu. Dodatek wody okazał się niezbędny do hydrolizy grup alkoksylowych w cząsteczce silanu. Modyfikację przeprowadzono w kolbie kulistej o pojemności 1 dm³ w wyparce w czasie 3 godzin zmieniając temperaturę procesu od 20 do 90°C. Następnie zmodyfikowany kaolin suszono w temperaturze 100°C. Wysuszony kaolin rozdrabniano w młynku i przesiewano przez sito 0,63 μm. Zawartość cząstek gruboziarnistych uniemożliwia użycie kaolinu jako średnioaktywnego napelniacza. W szczególności gruboziarniste zanieczyszczenia powodują obniżenie wartości wytrzymałościowych mieszanek, pękanie tworzywa PCW podczas zginania itp.

Silan i acetyloaceton mieszano w benzenie w ten sposób aby produkt reakcji tworzył z benzenem mieszaninę o stężeniu 50% wag. Ubocznym produktem reakcji była woda. Powstały azeotrop woda-benzen oddestylowano, a z mieszaniny odzyskiwano benzen.

Ocenę modyfikowanych kaolinów prowadzono następującymi metodami: analiza elementarna, badania mikroskopowo-elektronowe, badania derywatograficzne oraz chłonności plastyfikatora przez określoną masę kaolinu. Przeprowadzono badania aplikacyjne modyfikowanych kaolinów w PCW oraz podstawowe badania parametrów wytrzymałościowych napełnionego PCW. Sporządzono pasty PCW napełnione modyfikowanym kaolinem (w ilościach 5, 10 i 15% kaolinu) oraz próbki kontrolne zawierające niemodyfikowany, wysuszony kaolin w tych samych ilościach. Pasty sporządzono za pomocą homogenizatora, wkraplając plastyfikator (ftalan dioktylu) do naczynia zawierającego mieszaninę kaolinu z PCW. Mieszanie prowadzono na zimno aż do uzyskania jednolitej konsystencji. Pasta zawierała 40% wag. plastyfikatora. W wyniku wytłaczania otrzymano taśmy plastyfikowanego PCW, które klimatyzowano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie pocięto na odcinki o długości 10 cm przeznaczone do badań wytrzymałościowych.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań przedstawiono w tabelach (2-4). W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań analizy elementarnej modyfikowanego kaolinu silanem A-1100 również w obecności acetyloacetonu.

Tab. 2. Analiza elementarna modyfikowanych kaolinów

Tab. 2. Elementary analysis of modified kaolins

typ promotora adhezji	% wag. C	% wag. H	% wag. N
kaolin niemodyfikowany	0,09	1,228	0,012
kaolin modyfikowany			
(+ 1 cz. A-1100)	0,1235	1,220	0,03
(+ 1 cz. A-1100 + acetyloaceton)	0,1465	1,293	0,04
(+ 3 cz. A-1100)	0,1615	1,257	0,075
(+ 3 cz. A-1100 + acetyloaceton)	0,1985	1,293	0,009

Analiza elementarna próbek kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 oraz porównanie jej wyników z próbą kontrolną pozwala stwierdzić zmianę w składzie próbki. Widoczne jest zwiększenie zawartości węgla oraz azotu, co świadczy o naniesieniu silanu na powierzchnię. Zawartość wodoru nie różni się w sposób zasadniczy od próby kontrolnej. Może to być spowodowane obecnością wody w mikroporach kaolinu niemodyfikowanego i niecałkowitym jej usunięciem w procesie suszenia.

W tabeli 3 podano charakterystyczne wartości pików derywatograficznych uzyskane po modyfikacji powierzchni kaolinu różnymi silanami w ilości 1-3 części wagowych. Badania derywatograficzne próbek kaolinu (tabela 3) modyfikowanego

silanami A-1100, A-1160 i U-15 nie wykazały znaczących różnic między badanymi próbkami.

Tab. 3. Analiza derywatograficzna modyfikowanych kaolinów

Tab. 3. Thermographic analysis of modified kaolins

Typ promotora adhezji	Pik temperaturowy [°C]
A-1110 1%	524,09
A-1100 1% + acetyloaceton	532,56
A-1100 3%	536,15
A-1100 3% + acetyloaceton	528,56
A-1160 1%	528,26
A-1160 1% + acetyloaceton	527,86
A-1100 3%	507,59
A-1100 3% + acetyloaceton	523,00
U-15 1%	512,52
U-15 1% + acetyloaceton	504,11
U-15 3%	522,95
U-15 3% + acetyloaceton	520,16
kaolin niemodyfikowany	524,18

Dane w niewielki sposób odbiegają od wartości próby kontrolnej (kaolin niemodyfikowany). Utwierdza to w przekonaniu o tym, że wprowadzone promotory adhezji nie wywołują zmian fazowych.

W tabeli 4 scharakteryzowano wyniki badań wykonanych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Tab. 4. Charakterystyka badań mikroskopowo-elektronowych kaolinów

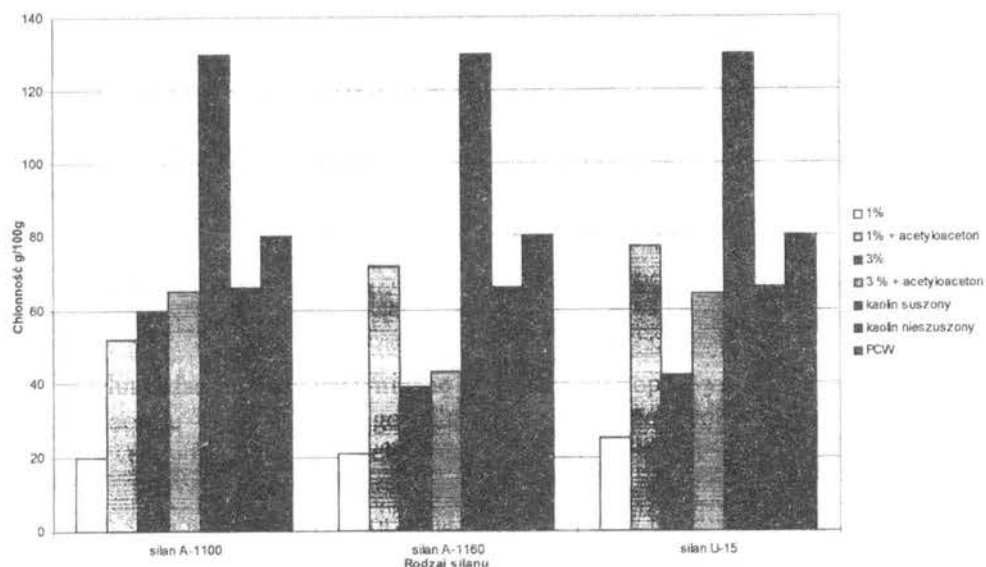
Tab. 4. Characterization of microscopic investigation of kaolins

Próbka	Wielkość cząstek [μm]	Średnia wielkość cząstek [μm]
kaolin po mikronizacji	0,2 - 1	0,6
kaolin Maria III	1,0 - 10	3,0
kaolin modyfikowany		
1 cz. wag. A-1100	0,2 - 1,0	0,6
1 cz. wag. A-1100 + acetyloaceton	0,2 - 1,5	1,0
3 cz. wag. A-1100	0,2 - 1,0	0,8
3 cz. wag. A-1100 + acetyloaceton	0,2 - 1,5	1,0

Badania mikroskopowo-elektronowe kaolinu modyfikowanego i niemodyfikowanego różnymi związkami proadhezyjnymi dowiodły, że wszystkie próbki, oprócz znacznej ilości fazy drobnokrystalicznej, zawierają pewną ilość dużych kryształów (powyżej 1 μm). Fakt ten wpływa na obniżenie parametrów wytrzymałościowych próbek PCW. Modyfikowana powierzchnia kaolinu w zasadzie nie zmienia wielkości

powierzchni właściwej, przyczynia się natomiast do poprawy morfologii jego cząstek. Próbkę kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 poddano badaniom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na mikrofotografiach elektronowych dominuje heksagonalna forma cząstek kaolinu o gładkiej powierzchni. Można zauważyć silną tendencję do tworzenia aglomeratów w przypadku próbek (A-1100 1% i 3% + acetyloaceton). Próbkę niemodyfikowaną acetyloacetonem wykazują mniejszą tendencję do aglomeracji niż próbki kaolinu modyfikowanego acetyloacetonem.

Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań nad chłonnością plastyfikatora przez zmodyfikowaną powierzchnie kaolinu [g/100g].



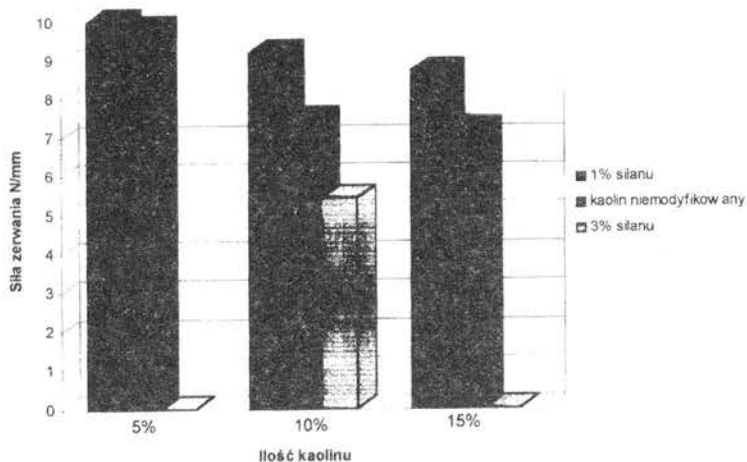
Rys. 1. Chłonność plastyfikatora przez kaolin [g/100g]

Fig. 1. Absorbency of plasticizer by kaolin

Kolejną metodą oceny modyfikacji powierzchni było badanie chłonności plastyfikatora (rys. 1). Plastyfikator ftalan dibutyłu stosowany do oceny chłonności jest substancją o charakterze hydrofobowym. Kaolin dzięki obecności grup OH na powierzchni jest substancją o charakterze hydrofilowym. Posiada również pewną ilość wody (około 18%), którą można usunąć w procesie suszenia. W badaniach jako odnośników użyto kaolinu suszonego i niesuszonego. Kaolin suszony wykazuje większą chłonność plastyfikatora dzięki usunięciu wody blokującej jego mikropory. Porównując wyniki badań można wnioskować, że każdy rodzaj modyfikacji powierzchni silanem spowodował spadek chłonności plastyfikatora. Jest to wywołane osadzaniem substancji modyfikującej w mikroporach kaolinu i ich blokowaniu oraz zmianie natury powierzchni. Przyłączenie cząsteczek acetyloacetonu do grup aminowych silanów podwyższa chłonność w stosunku do tych samych stężeń silanów

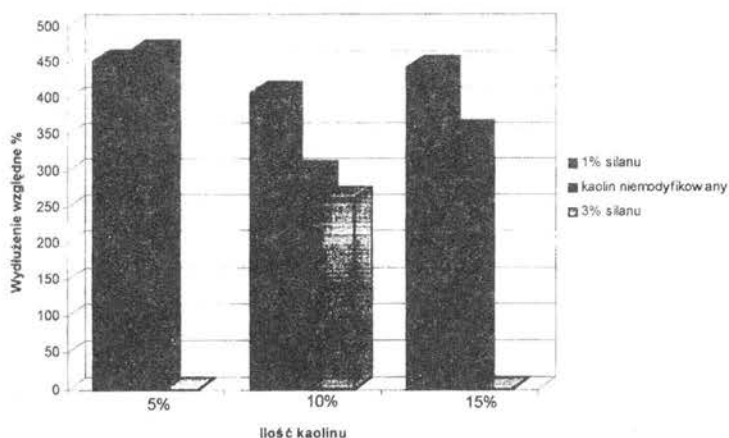
bez acetylosilanu. Może to być spowodowane większym powinowactwem przyłączonych cząsteczek acetyloacetanu niż grup $-NH_2$ do plastyfikatora.

Na rysunkach 2-5 przedstawiono zmiany podstawowych parametrów fizyko-mechanicznych napełnionych PCW w zależności od stopnia modyfikacji kaolinu.



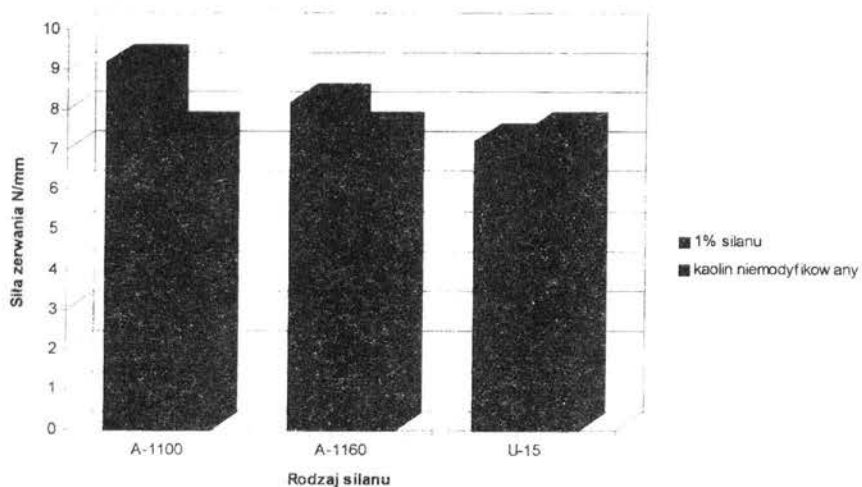
Rys. 2. Siła zerwania dla próbek PCW zawierających 5%, 10% i 15% kaolinu modyfikowanego silanem A-1100

Fig. 2. Rupture force for PCV samples containing 5, 10 and 15% of kaolin modifying by silane A-1100



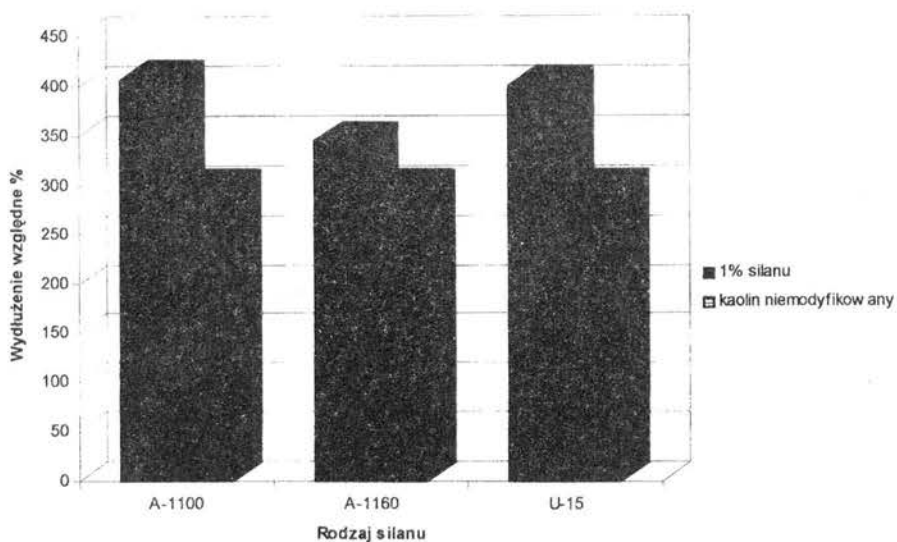
Rys. 3. Wydluzenie względne próbek PCW zawierających 5%, 10% i 15% kaolinu modyfikowanego silanem A-1100

Fig. 3. Plastic deformation of PCV samples containing 5, 10 and 15% of kaolin modifying by silane A-1100



Rys. 4. Siła zerwania dla próbek PCW zawierających 10% kaolinu modyfikowanego silanami A-1100, A-1160, U-15

Fig. 4. Repture force for PCV samples containing 10% of kaolin modifying by A-1100, A-1169 and U-15 silanes



Rys. 5. Wydłużenie względne próbek PCW zawierających 10% kaolinu modyfikowanego silanami A-1100, A-1160, U-15

Fig. 5. Plastic deformation of PCV samples containing 10% of kaolin modifying by A-1100, A-1160 and U-15 silanes

Badania próbek wykazały, że w przypadku kaolinu modyfikowanego silanem A-1100 nie zaobserwowano istotnych różnic w wydłużeniu względnym próbek w stosunku do próby kontrolnej. Próbki zawierające kaolin modyfikowany silanem A-1100 i U-15 wykazują większe wydłużenie względne niż próba kontrolna oraz próba modyfikowana silanem A-1160. Nie ma różnicy w wydłużeniu próbek z kaolinem modyfikowanym A-1100 i A-1100 + acetyloacetonem.

W przypadku badania siły zerwania nie zaobserwowano istotnych różnic wartości dla silanów A-1100 i U-15. Większe różnice wartości występują w przypadku silanu A-1100, przy czym modyfikacja acetyloacetonem zwiększa siłę zerwania w porównaniu z próbką zawierającą kaolin modyfikowany tylko samym silanem.

Podsumowując wyniki badań wytrzymałościowych można stwierdzić, że prawdopodobnie wpływ na ich wartość może mieć wielkość cząsteczki modyfikującej, optymalna ilość grup aktywnych, ewentualnie inne nieznanne czynniki.

Większą wartość wydłużenia względnego dla próbek PCW zawierających 10% i 15% kaolinu niż dla próbek zawierających 5% kaolinu modyfikowanego można tłumaczyć większą plastyfikacją PCW. Większa ilość modyfikowanego kaolinu w mieszance pozwala danej ilości PCW pochłonać znaczną ilość plastyfikatora, co skutkuje wzrostem wartości wydłużenia względnego.

Siła zerwania dla powyższych próbek jest największa w przypadku 10% zawartości modyfikowanego kaolinu w PCW. Przy porównaniu próbki kontrolnej o 5% zawartości kaolinu modyfikowanego z próbką badaną, dana ilość kaolinu może być zbyt małą aby wychwycić różnice wytrzymałości. Natomiast dla próbki o 15% zawartości kaolinu, jego zawartość może być zbyt duża, co może częściowo maskować widoczny efekt wzmacniający modyfikacji. Dla próbek modyfikowanych silanem i silanem z acetyloacetonem w ilości 3% zaobserwowano spadek własności wytrzymałościowych mieszanki. Modyfikowanie silanem w takiej ilości nie powoduje efektywnego wzmocnienia mieszanki, jest też nieekonomiczne.

Stwierdzono, że modyfikacja powierzchni napełniacza zwiększa wytrzymałość wyrobu. Najlepsze efekty uzyskano stosując 1% silanu i 10% napełniacza.

Związanie z powierzchnią grup ketoiminowych (w wyniku obróbki acetyloacetonem) w większości badanych przypadków zwiększa wytrzymałość wyrobów w porównaniu z modyfikacją grupami aminowymi.

Zaobserwowano, że modyfikując powierzchnię aminosilanem i acetyloacetnem oraz jego pochodnymi można w pewnym zakresie regulować wchłanianie plastyfikatora przez napełniacz.

LITERATURA

- DOMKA L., 1983, *Kaoliny jako napełniacze mieszanek gumowych*, Chemik 36, 65-69
DOMKA L., 1990, *Silane-modified kaolines as fillers in rubber compositions*, J. Adhesion Sci. Technol. 4,1-6

- DOMKA L., 1994, *Modification estimate of kaolin, chalk and precipitated calcium carbonate as plastomer and elastomer fillers*, Colloid Polym. Sci. 272, 1190-1202
- DOMKA L., MARCINIEC B., KRYSZTAFKIEWICZ A., 1983, *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115671
- MITTAL K.L., 1992, *Silane and Other Coupling Agents*, Utrecht, VSP
- PLUEDEMANN E.P., 1974, *Interfaces in Polymer Composites*, New York, Academic Press.

Domka L., Foltyniowicz Z., Urbaniak W., Wienskowski K., Modified kaolins - fillers of PVC, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 23-32, (Polish text)

Results of studies of the application of modified kaolins to PVC were presented. Polish kaolin from deposit Maria III was used for this purpose. The modification was performed by using aminosilanes of the silane coupling agent group. A clear effect of the silanes on physicochemical parameters of kaolin, especially after an additional modification of silanes with acetylacetone, was proved. The modified kaolins clearly improve unit elongation, particularly in the presence of 10 and 15% of silane-modified kaolins in the mixture.

JANUSZ GIRCZYS*, JOLANTA SOBIK-SZOŁTYSEK*

UWALNIANIE I ELIMINACJA METALI CIĘŻKICH W OSADNIKACH ODPADÓW FLOTACJI BLENDEY

W artykule zwrócono uwagę na zjawisko obserwowane w obszarze osadników odpadów flotacyjnych, polegające na tym, że przy intensywnych procesach wietrzeniowych uwalniających do wód opadowych duże ilości jonów metali ciężkich, środowisko wód otaczających osadniki nie jest tymi metalami obciążone. Podano wyniki badań i obserwacji własnych, na podstawie których proponuje się wyjaśnienie zachodzących zjawisk. Przedstawiono najbardziej prawdopodobny mechanizm uwalniania jonów metali ciężkich w warstwie powierzchniowej oraz eliminacji ich z roztworu we wnętrzu bryły osadnika. Omówiono najbardziej prawdopodobne reakcje towarzyszące sorpcji metali rozpuszczonych na dolomicie, który stanowi podstawowy składnik (~ 80%) odpadów flotacji blendy. Wykazano, że stwierdzone w roztworach infiltrujących w głąb osadnika formy i stężenie jonów metali, CO_2_{aq} oraz odczyn pH muszą stanowić skuteczną barierę strąceniową dla jonów migrujących z roztworem w zwale. W podsumowaniu zwrócono uwagę na praktyczne skutki zagospodarowania odpadów wynikające z przedstawionych badań i obserwacji. Wskazano na możliwości wykorzystania specyficznych procesów zachodzących w osadnikach do unieszkodliwiania odpadów zawierających metale ciężkie.

Słowa kluczowe: odpady, flotacja, osadniki, ługowanie, adsorpcja

WPROWADZENIE

Flotacja jest podstawowym procesem prowadzącym do otrzymywania metali z rudy cynkowo- ołowianej. Uwolnione w tej operacji przez lata odpady nagromadzono w nadpoziomowo-podpoziomowych osadnikach ziemnych. Tylko w rejonie Bytomia, w centrum aglomeracji miejskiej zajmują one obszar blisko 100 ha. Obecność w materiale osadników cynku (~ 3%), ołowiu (~1%) oraz w ilościach śladowych, niemniej niepokojących ekologów, kadmu, arsenu i antymonu powoduje, że stały się one przedmiotem licznych obserwacji. Mimo to do chwili obecnej brak jednoznacznej oceny wpływu osadników na otoczenie, a problem rekultywacji z przywróceniem funkcji użytkowych zajętych terenów nie może być rozstrzygnięty

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Utylizacji Odpadów i Ochrony Gleby, 42-200 Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 69

szczegółowych badań dających podstawę stworzenia koncepcji zagospodarowania. Fenomen znikomej degradacji środowiska w otoczeniu zwałowisk (Girczys i in. 1997, 1998) trudny jest do wytłumaczenia wobec stwierdzonej ponad wszelką wątpliwość intensywności zachodzących w osadnikach procesów hipergenicznych (Chodyniecka i in. 1995).

Podstawą oceny wpływu osadników na otoczenie jest znajomość mechanizmów uwalniania jonów metali ciężkich z minerałów, w których występowały w złożu rudnym i migracji tych uwolnionych jonów w bryle osadnika. Celem pracy było wyjaśnienie tych mechanizmów. Z obserwacji i badań własnych, a także danych literaturowych dotyczących migracji jonów cynkowych i ołowiowych w skałach węglanowych (Morris i in. 1952; Görlich 1956) i aktywnej ich sorpcji na dolomitach cynkonośnych (Dąbrowski 1976) wynika spójny mechanizm fizyko-chemiczny zjawisk zachodzących w bryle osadnika odpadów flotacji blendy.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały

W badaniach wykorzystano materiał osadników odpadów flotacji blendy niecki bytomskiej, zgrupowanych w rejonie III (Girczys i in. 1998). W materiale tym do 80% wag. po usunięciu wilgoci higroskopijnej stanowił dolomit. Do badań kolumnowych używano wody dejonizowanej o regulowanym pH. Regulację prowadzono stosując chemicznie czysty kwas siarkowy i wodorotlenek wapnia. Regulację pH roztworów służących do oznaczeń in situ w osadniku przeprowadzono chemicznie czystym kwasem solnym i ługiem sodowym.

Metody

Badania in situ prowadzono pobierając z osadnika próbki przy pomocy wiertni ręcznej do głębokości 5 m. p.p.t. Pobrane próbki oznakowane i odpowiednio zabezpieczone przed wpływami zewnętrznymi, były przenoszone do laboratorium. Tam po podziale na dwie części pierwszą poddawano oznaczeniom: uziarnienia, zawartości wilgoci, pH. Druga część była przemywana roztworem wodnym o pH równym odczynowi próbki. W roztworze z przemycia oznaczono zawartość jonów metali i SO_4^{2-} , przeliczając tę zawartość na stężenie w naturalnej wilgoci próbek. Badania kolumnowe wykonano w szklanych rurach o średnicy 20 mm wypełnionych do wysokości 500 mm odpadami flotacyjnymi pobranymi z wnętrza osadnika. Przez materiał umieszczony w kolumnie przepuszczano wodę o regulowanym pH. Wykonano trzy próby wymywania takiego samego materiału, stosując pH 3, 7 i 8,3. Szybkość przepływu przez kolumnę była rzędu $50 \text{ cm}^3/\text{dobę}$. W wycieku z kolumny

rejestrowano stężenie Fe, Zn, Pb, Cd i Cu tj. podstawowych metali obecnych w odpadach.

WYNIKI I DYSKUSJA

Podstawowe znaczenie dla rozważenia zmian zachodzących w roztworach infiltrujących w głąb osadnika mają analizy składu wilgoci próbek pobranych z różnej głębokości. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Stężenia wybranych jonów w wilgoci próbek z różnych głębokości

Tab. 1. Selected ions concentration in the moisture of different depth samples

Nr próbki	Głębokość [m]	Zawartość jonów w wilgoci próbek w mg/dm ³			
		Zn	Ca	Mg	SO ₄
1	0,3	37	730	910	1980
2	0,5	37	620	700	1670
3	0,8	37	830	1080	2410
4	1,0	18	830	1160	2100
5	1,3	32	740	970	2100
6	1,6	18	750	870	2310
7	1,9	13	810	1090	2420
8	2,2	20	540	830	1660
9	2,5	18	580	890	1770
10	2,8	10	440	710	1310
11	3,1	13	650	1020	1800
12	3,4	14	720	1070	2110
13	3,7	10	650	970	1870
14	4,0	10	660	970	1900

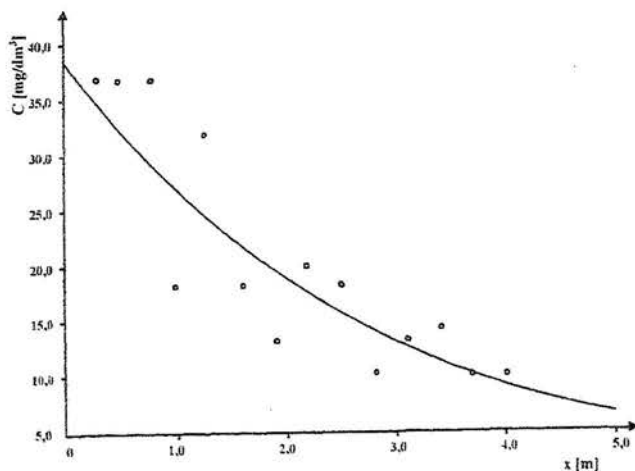
Odczyn wilgoci zawartej w próbkach wahał się w granicach pH 7-8, podczas gdy pH zawiesin sproszkowanego dolomitu w wodzie wynosi 8,3-8,6. W roztworze odmywanym z próbek nie stwierdzono ołowiu, antymonu i żelaza, a kadm występował w ilości 0,1 mg/dm³. Stężenie cynku malało w miarę infiltracji w głąb osadnika wg równania:

$$C = 38,75 \exp(-0,362 x) \quad (1)$$

C - stężenie cynku w [mg/dm³]

x - głębokość filtracji roztworu w głąb osadnika w [m]

Wyniki analiz i krzywą wykreśloną zgodnie z równaniem (1) naniesiono na rys.1.

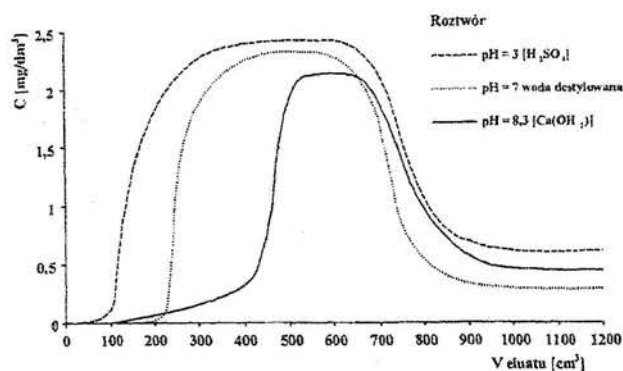


Rys. 1. Stężenie cynku w funkcji głębokości infiltracji

Fig. 1. Zn concentration as a function of depth infiltration

Między głębokością, a stężeniem istnieje korelacja, której współczynnik przy $N-2 = 12$ stopniach swobody jest niższy od poziomu prawdopodobieństwa 0,001 braku korelacji (Fischer 1965).

Wyniki badań kolumnowych potwierdziły obserwacje in situ. W wycieku z kolumny rejestrowano podwyższoną zawartość cynku; pozostałe metale wykazywały stężenia na poziomie 0,01 – 0,03 mg/dm³. Wartości stężenia cynku w wycieku z kolumny przedstawiono na rys.2.



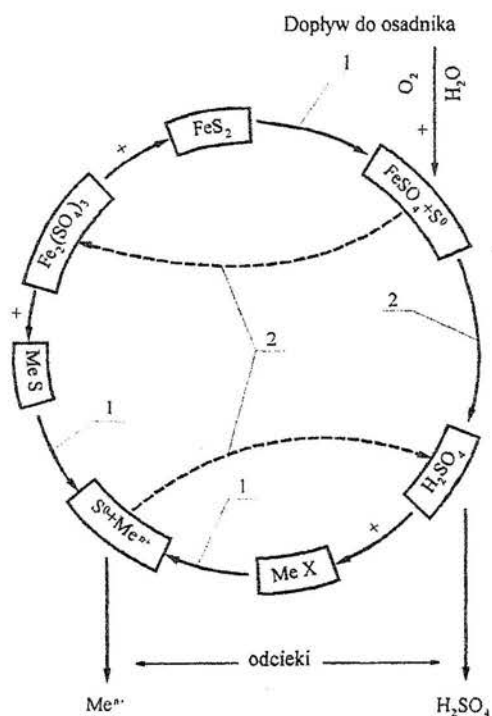
Rys. 2. Stężenie cynku w eluacie wodnym.

Fig. 2. Zn concentration as a hydrous eluat

Oznaczenia: C – stężenie wszystkich zhydrolizowanych form jonu cynkowego w wycieku (eluacie) z kolumny, [mg/dm³], V – objętość wycieku z kolumny, [cm³]

Właściwości minerałów występujących w odpadach flotacji blendy nie wskazują na możliwość przechodzenia do wody metali obecnych w materiale składowanym w wyniku zwykłego roztwarzania. Jednak badania wód w obszarze osadników potwierdzają obecność w nich żelaza, cynku, kadmu, a przede wszystkim wapnia

i magnezu w stężeniach znacznie wyższych niż wynikające z rozpuszczalności minerałów obecnych w odpadach. Jest to bezpośredni dowód na przechodzenie metali z nierozpuszczalnych minerałów do wód opadowych infiltrujących w głąb złoża. Z drugiej strony analizy roztworów soli metali ciężkich przepuszczanych przez materiał w warunkach laboratoryjnych i analiza wód na większej głębokości w odwiertach wykonanych w składowisku, wykazuje malejącą zawartość metali w roztworze po przefiltrowaniu przez warstwę odpadu. Te obserwacje dowodzą, że w materiale przebiegają równoległe dwa przeciwstawne procesy – roztwarzania i eliminacji metali z roztworów. Wyniki badań wskazują (Girczys 1997,1998; Chodyniecka 1995), że w warstwie powierzchniowej przewagę mają procesy roztwarzania, podczas gdy w głębi bryły zwalowa przeważa sorpcja i strącanie metali z roztworu.



Rys. 3. Cykl reakcji w zwale odpadów zawierających piryt: Me^{n+} - jony metali ługowanych w zwale, 1 – wynik reakcji chemicznej, 2 – wynik reakcji biochemicznej

Fig. 3. Cycle of reactions in a dump of waste containing pyrites: Me^{n+} - metal ions leached in the dump, 1 – result of chemical reaction, 2 – result of biochemical reaction

Procesy roztwarzania

Utlennianie markazytu, którego znaczne ilości występują w badanych odpadach, wydaje się podstawowym warunkiem roztwarzania. Może ono zachodzić w szeregu reakcji biochemicznych, które na podstawie literatury (Baker i in.1970; Colmer i in.1947; Dwiredy i in.1972; Olson i in.1979; Le Roux i in.1973) opisano omawiając problem składowania odpadów zsiarczonych (Girczys 1996). Może również przebiegać w wyniku bezpośredniego utleniania. W obu przypadkach produktami

utleniania są: siarczan żelaza i kwas siarkowy, które mogą rozpuszczać te minerały siarczkowe i węglanowe, które nie ulegają działaniu wody. Schemat procesu roztwarzania przedstawia rys.3 ; zaznaczono na nim minerały siarczkowe i inne nierozpuszczalne w wodzie symbolami MeS i MeX.

Eliminacja metali z roztworów infiltrujących w głąb osadnika

W miarę przenikania roztworów wodnych przez warstwę odpadów flotacyjnych, maleje stężenie zawartych w nich metali. Zjawisko to zaprezentowano na przykładzie cynku na rys.1 . W badanym materiale właśnie ten metal występuje w największych koncentracjach zarówno w roztworach jak i odpadach. Spadek stężenia metali w roztworze wędrującym między ziarnami dolomitu polega na:

- hamowaniu procesu roztwarzania minerałów metalonośnych w miarę wędrowki roztworu w głąb osadnika,
- sorpcji metali na dolomicie stanowiącym główny składnik odpadów.

Pierwszy mechanizm jest w miarę nieskomplikowany i opiera się na odcięciu przez warstwę powierzchniową osadnika substratów koniecznych do procesu roztwarzania. Grubość warstwy, która skutecznie odcina dopływ tlenu ocenia się na kilka metrów. W przedstawionym przykładzie warstwa odpadów grubości 5 m powoduje sześciokrotny spadek stężenia jonów cynkowych. Z wykresu widać, że już po przekroczeniu warstwy 1 m procesy sorpcji uzyskują przewagę nad roztwarzaniem.

Drugi czynnik eliminacji jonów z roztworu, którym jest sorpcja, posiada złożony charakter. Badania adsorpcji na dolomicie odpadowym z wzbogacania rud Zn-Pb rejonu bytomskiego (Dąbrowski i in. 1976) wykazały, że jest on aktywnym sorbentem dla jonów Pb, Cu, Cd, przy czym kinetyka i wartość sorpcji maleją w podanej kolejności. Dobre wyniki adsorpcji notowano również dla jonów Mn i Fe. Najniższą aktywność wykazywał cynk. Wyniki adsorpcji i badania adsorbenta po przeprowadzeniu doświadczenia nie dostarczyły jednoznacznych wskazówek dotyczących mechanizmu sorpcji. Autorzy skłonni są, uznając wyniki wcześniejszych prac J. Szczypa (Szczypa 1971), przyjąć fizyczny charakter sorpcji, w którym istotną rolę może spełniać wbudowywanie w strukturę węglanu ziem alkalicznego jonów metali o promieniu bliskim promieniowi jonu podstawowego.

Uszeregowanie jonów według rosnącej aktywności sorpcyjnej: Zn, Cd, Cu, Pb wskazuje, że przyczyną podstawową eliminacji jonów z roztworu nie może być strącanie wodorotlenków, gdyż w tym przypadku kolejność była by: Cd, Pb, Zn, Cu. W przypadku mechanizmu polegającego wyłącznie na strącanie węglanów, które w badanym środowisku jest wysoce prawdopodobne, eliminacja jonów układała by się według kolejności: Cu, Zn, Pb, Cd. Wydaje się, że wszystkie te mechanizmy ze zmiennym udziałem w przypadku każdego jonu są przyczyną prawie całkowitego usuwania metali z roztworów filtrujących przez odpady flotacji blendy.

Do wymienionych wyżej przyczyn eliminacji jonów metali z roztworów dodać jeszcze należy hydrolizę prowadzącą do powstania węglanów, które w przypadku

cynku i ołowiu są najtrwalszymi związkami występującymi w warunkach naturalnych jako hydrocynkit i hydrocerusyt.

Wytrącanie węglanów

Jon węglanowy CO_3^{2-} jest zasadą Brönsteda, której reakcje dysocjacji i ich stałe równowagi przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Reakcje dysocjacji CO_3^{2-} Table 2. CO_3^{2-} dissociation reaction

Nr	Reakcja	Stała równowagi
1	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$
2	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$

Aktywność jonu CO_3^{2-} wyliczyć można z wartości podanych w tabeli 2.

$$\log a_{\text{CO}_3^{2-}} = 2\text{pH} + \log a_{\text{H}_2\text{CO}_3} - 16,678 \quad (2)$$

Z wartości iloczynów rozpuszczalności węglanów podanych w tabeli 3 wynika, że wytrącanie węglanów ołowiu i kadmu nastąpi już przy przekroczeniu wartości: $a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-13}$, co przy $\text{pH} \approx 8$ charakterystycznemu wewnątrz osadnika odpadów flotacyjnych odpowiada łącznej aktywności roztworzonych form $\sum \text{CO}_2 \text{aq} = 1 \cdot 10^{-12}$, przy czym:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}_2\text{CO}_3} & 2,1 \cdot 10^{-14} \\ a_{\text{HCO}_3^-} & 9,45 \cdot 10^{-13} \\ a_{\text{CO}_3^{2-}} & 1 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Tabela 3. Iloczyny rozpuszczalności węglanów

Table 3. Carbonate solubility products

Wzór związku	t K	K_r
Cd CO_3	298	$2,5 \times 10^{-14}$
Cu CO_3	298	$2,36 \times 10^{-10}$
Fe CO_3	298	$2,1 \times 10^{-11}$
Ca CO_3	298	5×10^{-9}
Pb CO_3	298	$1,5 \times 10^{-13}$
Zn CO_3	298	6×10^{-11}
Mg CO_3	298	$1,0 \times 10^{-5}$

W wodach infiltrujących w osadnik rejestruje się (tab.1) stężenie Ca^{2+} i Mg^{2+} na poziomie świadczącym, że w procesach dysocjacji dolomitu i roztworzenia w kwasie (rys.3) do 1 dm³ wody uwolnione zostało więcej niż 40 mmol CO_3^{2-} . Stężenie progowe dla strącania węglanów przekroczone zostało zatem co najmniej $4 \cdot 10^{10}$ -krotnie.

Hydroliza

Wodne roztwory przenikające przez składowany materiał przyjmują odczyn alkaliczny w wyniku hydrolizy $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Obecność jonów OH^- na poziomie $\text{pH} \geq 6$ powoduje wytrącanie zhydrolizowanych form jonów Zn, Fe, Cu czy Pb. Reakcje i stałe równowagi hydrolizy jonów Fe, Zn, Cu przedstawiono w tabelach 4 – 6. Stałe te świadczą o tym, że przy pH panującym wewnątrz osadnika, stężenia zhydrolizowanych jonów metali nie mogą przekroczyć wartości kilku mg/dm³.

Tabela 4. Hydroliza jonu Fe

Table 4. Fe ion hydrolysis

Jon x	Reakcja hydrolizy	Stała równowagi K	Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	10^{-38}	4 – 3 pH
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	$10^{-2,17}$	1,83 – 2 pH
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	$10^{-4,585}$	- 2,76 - pH
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$10^{-2,854}$	5,15 – 4 pH
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	10^{-5}	- 19 + pH

Parametry reakcji hydrolizy jonu żelazowego przedstawiono wg (Stumm i in. 1962).

Tabela 5. Hydroliza jonu Cu

Table 5. Cu ion hydrolysis

Jon x	Reakcja hydrolizy	Stała równowagi K	Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$10^{-19,8}$	8,2 – 2 pH
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$10^{-2,72}$	2 pH – 30,72
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$10^{-3,62}$	pH – 17,62

Wielkości w tablicy 5 wg (Steininger 1969).

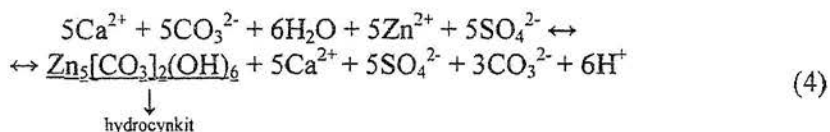
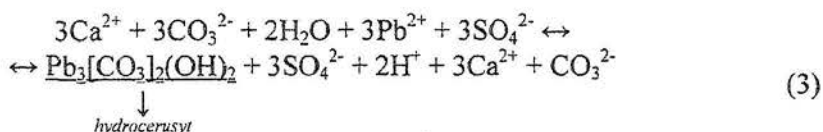
Tabela 6. Hydroliza jonu Zn

Table 6. Zn ion hydrolysis

Jon x	Reakcja hydrolizy	Stała równowagi K	Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂ ↔ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	10 ^{-17,06}	10,94 - 2 pH
Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂ ↔ Zn(OH) ⁺ + OH ⁻	10 ^{-12,71}	1,29 - pH
HZnO ₂ ⁻	Zn(OH) ₂ + OH ⁻ ↔ HZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O	10 ^{-2,67}	pH - 16,67
ZnO ₂ ²⁻	Zn(OH) ₂ + 2OH ⁻ ↔ ZnO ₂ ²⁻ + 2 H ₂ O	10 ^{-1,77}	2 pH - 29,77

Parametry reakcji hydrolizy wyliczono z danych termodynamicznych. Ponieważ dane te różnią się w poszczególnych publikacjach, przyjęto jako źródło jedną pracę (Garrels i in.1965).

Bardziej prawdopodobna od strącania wodorotlenków metali jest hydroliza prowadząca, wobec obecności CO₃²⁻, do wytrącania zasadowych węglanów. Rejestrowana spektrometrycznie obecność w odpadach flotacji blendy zasadowych soli cynku i ołowiu może wynikać z ich występowania już w materiale złoża w chwili kierowania rudy do procesów wzbogacania. Nie można jednak wykluczyć, że jest wynikiem adsorpcji opartej na hydrolizie zachodzącej w roztworze przenikającym przez osadnik. W uproszczeniu reakcje tej hydrolizy można zapisać równaniami:



Poza obecnością zasadowych węglanów w materiale pobranym z osadnika za takim mechanizmem sorpcji strąceniowej przemawiają obserwacje:

- zakwaszenia roztworów wodnych przenikających przez osadnik w stosunku do odczynów stwierdzonych w roztworach pozostających w równowadze z czystym dolomitem;
- wysokich stężeń Ca²⁺ i Mg²⁺ w wodach przenikających przez zwałowisko;
- podwyższonych stężeń SO₄²⁻ w roztworach przenikających przez osadnik.

O znaczącym udziale reakcji hydrolizy w adsorpcji cynku na odpadach nagromadzonych w osadniku świadczą wyniki prób zilustrowane na rys.2. Między jonami w roztworze a zaadsorbowanymi ustala się równowaga opisana równaniami hydrolizy. Naruszenie tej równowagi następuje w wyniku wprowadzenia do kolumny roztworu przemylającego. Przebieg wymywania jest analogiczny do zachodzącego

w kolumnie chromatograficznej. Zakwaszenie roztworu wymywającego powoduje przesunięcie równowagi reakcji hydrolizy w lewo i uwolnienie dodatkowych ilości cynku. W rezultacie, jak widać z wykresu na rys.2 wraz z obniżeniem pH roztworu front migracji cynku pojawia się wcześniej, a ilość zdesorbowanego jonu, proporcjonalna do pola pod krzywą, jest większa.

WNIOSKI

Wody, które migrują w osadniku poza strefą aeracji i oddziaływania rozpuszczonych w deszczówce O_2 i SO_2 nie wykazują podwyższonych stężeń jonów metali.

Metale ciężkie przenikają do wód otaczających osadniki odpadów flotacyjnych wyłącznie w wyniku penetracji przez wody opadowe warstwy przypowierzchniowej i skarp osadnika.

Właściwe uformowanie bryły osadnika i uszczelnienie skarp może zminimalizować jego oddziaływanie na środowisko wodne.

Przez osadnik o wysokości ponad 5 m. (grubość warstwy osadów) filtrują wody pozbawione metali ciężkich do poziomu stężeń bezpiecznych dla środowiska.

Sorpcja metali ciężkich na dolomicie jest skutecznym zabezpieczeniem środowiska. Jej mechanizm jest złożony, a aktywność sorpcyjna jonów poszczególnych metali zróżnicowana.

Wysokie stężenia Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} w wodach przemylających odpady świadczą o intensywnym roztwarzaniu dolomitu, w wyniku którego uwalnia się CO_2 aq, w obecności którego jony metali ciężkich ulegają strącaniu.

Obok strącania węglanów, w procesach eliminacji metali ciężkich z wód infiltrujących w głąb osadnika, ważną rolę odgrywa hydroliza.

Nowym kierunkiem wykorzystania odpadów flotacyjnych może być zastosowanie ich jako aktywnego podłoża składowisk, z których uwalniane są do środowiska metale ciężkie. W tym zakresie autorzy zgłosili dwa rozwiązania patentowe (Zgłoszenia 1998).

LITERATURA

- BAKER R.A., WILSHIRE A.G., 1970, *Microbiological factor in acid mine drainage formation*, Mellon Institute, Carnegie-Mellon University, Program Number FWQA Grant No 140100KN
- CHODYNIECKA L., HABER T., 1995, *Procesy hipergeniczne w zwalówiskach odpadów poflotacyjnych po produkcji cynku i ołowiu*, Rudy i Met. Niezel. nr 6, Katowice, 184-189

- COLMER A. R., NINKLE M. E., 1947, *The role of microorganismus in acid mine draining*, A preliminary report, Science, 106 2751, 253-258
- DĄBROWSKI K., ZDYBIEWSKA K., 1976, *Problemy wzbogacalności rud galmanowych i niektóre zagadnienia przeróbki tych rud metodami metalurgii chemicznej*, Prace Nauk. Instytut. Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politech. Wrocław., nr 29, Konf. nr 6
- DWIREDY K. K., BHURET M. C., JAYARAM K. M. V., 1972, *Heap and bacterial leaching tests on sample of low grade uranium ore from Keruadungri*, Singhbhum district, Bihar, NML Techn.J., 142, 72-75
- FISCHER R. A. wg VOLK W., 1965, *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Warszawa
- GARRELS R. M., CHRIST Ch. L., 1965, *Solutions Minerale and Equilibria*, Harper Row, New York
- GIRCZYS J., 1996, *Własności zasiarczonych odpadów powęglowych*, Prace Nauk. GIG, Katowice, 807, 3-8
- GIRCZYS J., SOBIK-SZOŁTYSEK J., 1997, *Problemy wykorzystania osadników poflotacyjnych rud Zn-Pb rejonu bytomskiego*, Rudy i Met. Nieżel. nr 7, Katowice, 297-302
- GIRCZYS J., SOBIK-SZOŁTYSEK J., 1998, *Wody powierzchniowe w obszarze odpadów flotacyjnych rejonu bytomskiego*, Rudy i Met. Nieżel. nr 8, Katowice, 371-375
- GÖRLICH E., GÖRLICH Z., 1956, *O wpływie adsorpcji i wymiany chemicznej na wędrówkę roztworów cynku i ołowiu w wapieniach i dolomitach*, Archiwum Mineral., T.XX, 214-229
- LE ROUX N.W., NORTH A. A., WILSON J. C., 1973, *Bacterial oxidation of pyrite*, Proc. Of 10-th International Mineral Processing Congress (IMPC), London, Paper 45, The Institution of Mining and Metallurgy
- MORRIS H. T., LOVERING T. S., 1952, *Economic Geology*, v.47, 685-716
- OLSON G. J. i in., 1979, *Impact of western coal mining*, II Microbiological studies, Water Research, 13 11, 1033-1041
- STEININGER J., 1969, *The Depression of Sphalerite and Pyrite by Basic Complexes of Cooper and Sulphydryl Flotation Collectors*, Trans AIME (24) nr 1, 34
- STUMM W., MORGAN I.I., 1962, *Chemical Aspects of coagulation*, JAWWA, 54(8)971
- SZCZYPA J., 1971, *Flotacyjne własności krystalicznego węgla wapnia aktywowanego siarczkami żelaza*, Rudy i Met. Nieżel. R.16, nr 3, Katowice, 152-154
- SZCZYPA J., 1971, *Flotacyjne własności niektórych wapieni*, Rudy i Met. Nieżel. R.16, nr 7, Katowice, 330-332
- SZCZYPA J., 1971, *O mechanizmie aktywującego działania siarczków podczas flotacyjnego wynoszenia wapieni towarzyszących siarce*, Fizykochem. Probl. Przeróbki Kopaln., Z.5, 47-52
- ZGŁOSZENIE PATENTOWE, 1998, P 324228, *Sposób składowania odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie*

ZGŁOSZENIE PATENTOWE, 1998, P 324237, *Sposób budowy składowisk dla odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie*

Girczys J., Sobik-Szołtysek J., Dissolution and elimination of heavy metal ions from a dump of sfalerite flotation tailings, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 33-44, (Polish text)

The aim of this paper was to describe a phenomenon, which was observed at the solid flotation waste dump. This phenomenon consist of weathering of minerals and dissolution of heavy metal ions. However, these ions were not observed in the ground water in the dump vicinity. The most probably mechanism of metal ions dissolution and readsorption was proposed. The adsorption of metal ions onto dolomite, which was a main compound of flotation tailings (80%), was discussed. The specific condition of filtrated solution such as the form and concentration of metal ions, the $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ concentration and pH, create a precipitation barrier to ions migration inside a dump. Finally, the conclusions drown from adsorption-desorption experiments allow us to postulate that this dump material could be used to neutralise certain wastes which contain heavy metal ions.

JANINA GRODZKA*, ANDRZEJ KRYSZTAFKIEWICZ*,
TEOFIL JESIONOWSKI*, BOŻENA RAGER*

OTRZYMYWANIE I MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY WĘGLANOWO-KRZEMIANOWYCH

Przedstawiono sposób otrzymywania napełniaczy węglanowo-krzemianowych oraz metodę ich modyfikacji powierzchniowej w czasie reakcji strącania. Napełniacz otrzymywano następującymi metodami:

- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, węglanu sodu i metakrzemianu sodu,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, kwaśnego węglanu sodu i metakrzemianu sodu,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu i wprowadzeniem do reaktora dwutlenku węgla,
- w reakcji strącania z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i wprowadzeniem do reaktora dwutlenku węgla oraz pochodnych akrylowych

Słowa kluczowe: proces strącania, napełniacze, modyfikacja powierzchni, pochodne akrylowe

WPROWADZENIE

Napełniacze węglanowe mają szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, papierniczym, gumowym, kosmetycznym, rolnictwie i w produkcji farb oraz lakierów. Służą jako napełniacze, nośniki, wypełniacze, środki neutralizujące w różnych materiałach kompozytowych.

Parametrem decydującym o możliwości zastosowania danego napełniacza jest stopień dyspersji i ich powinowactwo do wody i innych rozpuszczalników.

Znanych jest wiele metod otrzymywania węglanu wapnia (Domka 1979, 1996) jak i białych pigmentów krzemianowych (Krysztafkiewicz 1984, 1986, 1987, 1988). Ostatnio opublikowana praca (Krysztafkiewicz 1998) dotycząca sposobu otrzymywania napełniacza węglanowo-krzemianowego określiła metodę oraz warunki

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

otrzymywania tego produktu przy użyciu roztworów węglanu sodu, soli wapnia (azotanów lub chlorków) oraz roztworów metakrzemianu sodu

W przedstawionej pracy za podstawowy cel uznano otrzymanie napełniacza węglanowo-krzemianowego metodą strącaniową. Użyto w tym celu roztwory wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz odpowiednio węglan sodu, wodorowęglan sodu lub dwutlenek węgla. Dodatkowo przeprowadzone zostaną badania zmierzające do zmiany charakteru powierzchni napełniaczy węglanowo-krzemianowych za pomocą alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych oraz pochodnych akrylowych.

Napełniacz węglanowo-krzemianowy jest poszukiwany przede wszystkim przy produkcji papieru. Dzięki obecności w składzie napełniacza – strącanego węglanu wapnia, można z powodzeniem wypełnić przestrzeń pomiędzy włóknami celulozy, natomiast współstrącona krzemionka dzięki swojej naturalnej lekkości (niska gęstość nasypowa) może tworzyć na powierzchni wyrabianego papieru trwałą białą powłokę. Papier taki odznacza się bardzo wysokimi walorami.

Współstrącona krzemionka z węglanem wapnia stanowi produkt (Krysztafkiewicz 1988), który można powierzchniowo modyfikować czynnikami, które są obojętne wobec kred naturalnych i strąconych węglanów wapnia. Dzięki powierzchniowym grupom silanolowym na powierzchni krzemionki do modyfikacji nowego typu napełniacza można zastosować silanowe i boranowe czynniki wiążące (Mittal 1992), obojętne dla powierzchni CaCO_3 . Natomiast współstrącony węglan wapnia można modyfikować np. kwasem stearynowym, związkami powierzchniowo czynnymi oraz pochodnymi akrylowymi (Kudła 1999) itp.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymywania napełniacza węglanowo-krzemianowego użyto następujące substraty: wodorotlenek wapnia, węglan sodu, kwaśny węglan sodu, dwutlenek węgla, metakrzemian sodu. Natomiast do modyfikacji powierzchniowej napełniaczy stosowano różne pochodne akrylowe i wybrane alkohole jedno i wielowodorotlenowe. Roztwór metakrzemianu sodu charakteryzował się modulem 3,3 (gęstość- $1,399\text{g/cm}^3$; SiO_2 -27,18%; Na_2O – 8,50%).

Metody

W pierwszym etapie badań strącano napełniacz węglanowo-krzemianowy z użyciem roztworów wodorotlenku wapnia, węglanu sodu (lub kwaśnego węglanu sodu) oraz metakrzemianu sodu. Reakcję strącania prowadzono w temp. pokojowej,

40°C i 60°C w reaktorze szklanym o objętości 2 dm³ zaopatrzonym w mieszadło szybkoobrotowe. Reaktor umieszczono w termostacie.

W drugim etapie badań otrzymywano podobny napełniacz używając do jego strącania roztwory wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz dozowano do reaktora gazowy dwutlenek węgla. Reakcję prowadzono w temp. 60°C w tym samym reaktorze.

Układ w którym do strącania napełniacza węglanowo - krzemianowego użyto CO₂ modyfikowano przez dodatek alkoholi lub pochodnych akrylowych bezpośrednio do środowiska reakcji strącania. W przypadku modyfikacji przy użyciu alkoholi zastosowano: metanol, etanol, butanol, izopropanol, glikol etylenowy oraz glicerynę. Jako pochodne akrylowe użyto: kwas akrylowy i akrylan metylu.

Dla wszystkich próbek oznaczano gęstość nasypową oraz punkt spływania. Dla wybranych napełniaczy w celu określenia struktury cząstek wykonano dyfraktogramy (Cullity 1964). Wyniki dyfraktometryczne analizowano z użyciem programu XRAYAN, określając globalny parametr dopasowania (FP).

O dyspersji i morfologii ziaren oraz wielkości cząstek sądzono na podstawie badań mikroskopowo- elektronowych. Wszystkie próbki napełniaczy obserwowano w jednakowych warunkach elektronowych przy powiększeniu 5-20 tys. razy. Analizę ostateczną przeprowadzono na pozytywach o powiększeniu 30 tys. razy. Obserwacji dokonano w mikroskopie elektronowym prześwietleniowym produkcji japońskiej (metodą jednostopniowej repliki) JEM 1200 EX II (Katz 1978).

Dla uwidocznienia budowy przestrzennej cząstek, badane próbki cieniowano stopem platyny z palladem (4:1) w próżni rzędu 10-15 mm Hg, sposobem Bradleya, z grzejnika wolframowego z odległości 4-5 cm, pod kątem 45° i prostopadle napyłano węglem spektralnie czystym z odległości 12 cm. Utworzony w ten sposób film: metal – obiekt badany zdejmowano z miki na roztwór kwasu solnego, w którym cząstki współstrąconego węglanu wapnia ulegały całkowitemu rozpuszczeniu, natomiast cząstki krzemionki pozostały nie rozpuszczone. Następnie przemywano kilkakrotnie w wodzie destylowanej i końcową błonkę o grubości nie przekraczającej 500Å wyławiano na siateczki preparatowe i po wysuszeniu obserwowano pod mikroskopem elektronowym.

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 zestawiono podstawowe parametry technologiczne procesu strącania napełniaczy węglanowo-krzemianowych oraz właściwości fizykochemiczne tych napełniaczy. W procesach strącania używano 10%-owe roztwory substratów przy różnych stosunkach objętościowych wodorotlenku do krzemianu.

Napełniacze węglanowo-krzemianowe otrzymane przy stosunku objętościowym wodorotlenku do krzemianu (1:2) charakteryzują się mniejszymi wartościami gęstości nasypowych oraz wyraźnie wyższymi wartościami punktu spływania (nawet do 32

cm³/10g). Napełniacze te charakteryzują się więc korzystniejszymi parametrami fizykochemicznymi w porównaniu z napełniaczami strąconymi przy innych stosunkach objętościowych substratów. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych napełniaczy w obecności kwaśnego węgla sodu nie różniły się istotnie od właściwości napełniaczy otrzymanych przez strącenie z roztworów: wodorotlenku wapnia, węgla sodu i metakrzemianu sodu. Dlatego w dalszej części badań zrezygnowano z kwaśnego węgla sodu jako substratu w procesie strącania wysoko zdyspergowanych napełniaczy węglanowo-krzemianowych.

Szczególnie korzystnymi parametrami fizykochemicznymi odznaczają się napełniacze strącone przy użyciu roztworów: wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz gazowego dwutlenku węgla. Optymalna okazała się temperatura 60°C. W tym przypadku gęstości nasypowe otrzymanych napełniaczy zmniejszyły się o około 40-50% w stosunku do próbek otrzymanych przez strącanie z podobnych roztworów (wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu), ale z użyciem w miejsce CO₂ roztworu węgla sodu. Punkt spływania tak strąconych napełniaczy węglanowo-krzemianowych zwiększył się o dalszych kilka procent.

W tabeli 2 przedstawiono właściwości fizykochemiczne napełniaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych przez strącanie z roztworów wodorotlenku wapnia, węgla sodu i metakrzemianu sodu w obecności alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych. Alkohole te dodawano w ilości 10 części wagowych w stosunku do 100 części wagowych napełniacza węglanowo-krzemianowego. Pozostałe warunki pozostawiono bez zmian – temperatura 60°C, stosunek objętościowy wodorotlenku do krzemianu 1:2, prędkość podawania roztworu metakrzemianu sodu – 0,8 cm³/min (do reaktora o objętości 2 dm³).

Jak wynika z tabeli 2 zastosowanie alkoholowych modyfikatorów powierzchni napełniaczy węglanowo-krzemianowych poprawiło ich właściwości fizykochemiczne. Zmniejszeniu uległy gęstości nasypowe napełniaczy (o około 25%), natomiast wielkość punktu spływania zwiększyła się przeciętnie o kilka procent.

Odrębną część pracy stanowiły badania nad otrzymaniem produktów poprzez modyfikację napełniaczy węglanowo-krzemianowych pochodnymi akrylowymi. Stosowano akrylan metylu i kwas akrylowy. Modyfikatory te dodawano do reaktora w czasie strącania. W tabeli 3 podano właściwości fizykochemiczne napełniaczy otrzymanych w procesie strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu, gazowego dwutlenku węgla i dodatku pochodnych akrylowych. Temperaturę procesu ustalono na 60°C.

Otrzymano napełniacze węglanowo-krzemianowe o zmodyfikowanej powierzchni, co przejawia się w poprawie właściwości fizykochemicznych napełniaczy. Stosując do modyfikacji dwie części wagowe kwasu akrylowego, punkt spływania napełniacza zwiększa się o dalsze 15% w stosunku do produktów otrzymanych bez użycia modyfikatorów, przy porównywalnej gęstości nasypowej. Akrylan metylu również poprawia parametry fizykochemiczne napełniaczy, ale w mniejszym stopniu niż kwas akrylowy.

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne napelniaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych w procesach strącania

Tab. 1. Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers produced in precipitation process

Parametry technologiczne		Właściwości fizykochemiczne	
Temperatura [°C]	Stosunek objętościowy Wodorotlenku do Krzemianu	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt splotowania [cm ³ /10g]
Napelniaz węglanowo-krzemianowy strącony wobec roztworów: wodorotlenku wapnia, węglanu sodu i metakrzemianu sodu			
60°C	2:1	330	18,0
60°C	1:1	295	25,1
60°C	1:2	240	26,1
Napelniaz węglanowo-krzemianowy strącony wobec roztworów: wodorotlenku wapnia, kwaśnego węglanu sodu i metakrzemianu sodu			
Pokojowa	1:1	328	20,0
Pokojowa	1:2	330	22,0
40°C	1:1	329	22,0
40°C	1:2	286	24,0
60°C	1:1	351	21,0
60°C	1:2	300	22,0
80°C	1:1	320	21,0
80°C	1:2	310	21,5
Napelniaz węglanowo-krzemianowy strącony z roztworów: wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz gazowego dwutlenku węgla			
40°C	1:1	234	27,0
40°C	2:1	215	24,0
40°C	1:2	160	29,0
60°C	1:1	155	25,5
60°C	2:1	161	21,5
60°C	1:2	139	31,8
80°C	1:1	157	21,0
80°C	2:1	159	24,0
80°C	1:2	149	28,0

Próbki napelniaczy węglanowo-krzemianowych strąconych wobec modyfikatorów akrylowych poddano analizie rtg, a budowę cząstek określono na podstawie badań mikroskopowo-elektronowych. Przeprowadzone badania rentgenowskie omówiono w tabeli 4. Dokonano w niej porównania napelniaczy węglanowo-krzemianowych pod względem obecności dwóch odmian polimorficznych węglanu wapnia – kalcytu i aragonitu. Z tabeli wynika, że napelniazce węglanowo-krzemianowe strącone z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu za pomocą CO₂ w obecności

1-3 cz. wag. kwasu akrylowego odznaczają się czystą strukturą kalcytową. Nie stwierdzono w tych przypadkach obecności nawet śladowych ilości aragonitu.

Tab. 2. Właściwości fizykochemiczne napelnaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych w procesie strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i węglanu sodu wobec modyfikatorów (alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych)

Tab. 2. Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers precipitated with calcium hydroxide, sodium metasilicate and sodium carbonate solutions, as well as modified supplements (one- and multihydroxy alcohols)

Alkohol	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt spływania [cm ³ /10g]
Metanol	228	25,7
Etanol	226	24,5
Butanol	240	25,5
Glikol etylenowy	249	24,8
Izopropanol	278	22,8
Gliceryna	237	25,0

Tab. 3. Właściwości fizykochemiczne napelnaczy węglanowo-krzemianowych otrzymanych podczas strącania z roztworów wodorotlenku wapnia, metakrzemianu sodu i gazowego dwutlenku węgla w obecności akrylowych modyfikatorów powierzchni

Tab. 3. Physicochemical properties of carbonate-silicate fillers precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide and acrylic derivatives

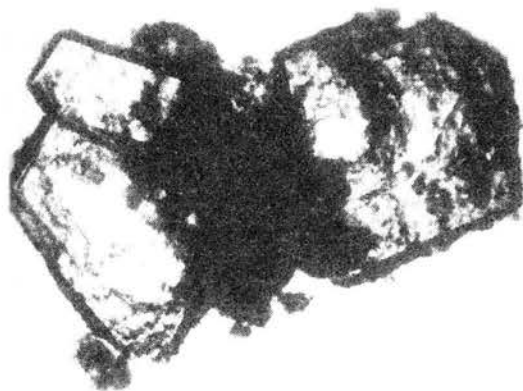
Ilość modyfikatora [cz.wag.]	Akrylan metylu		Kwas akrylowy	
	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt spływania [cm ³ /10g]	Gęstość nasypowa [g/dm ³]	Punkt spływania [cm ³ /10g]
0,5	296	28,0	263	26,0
1,0	205	32,0	238	30,0
2,0	224	29,0	174	36,5
3,0	236	29,0	175	36,0

Próbki napelnaczy węglanowo-krzemianowych strąconych w obecności pochodnych akrylowych oceniono pod względem morfologii i dyspersji ziaren (w mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 30 tys. razy).

Tab. 4. Analiza jakościowa napełniaczy węglanowo-krzemianowych strąconych wobec pochodnych akrylowych (na podstawie badań rentgenowskich)

Tab. 4. Qualitative analysis of carbonate-silicate fillers precipitated in present of acrylic derivatives (based of röntgenoscopy)

Substraty użyte do strącania napełniaczy węglanowo-krzemianowych	Spostrzeżenia
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla	Znaczna przewaga kalcytu, ale w mniejszej ilości obecny jest aragonit
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 1 cz. wag. kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 2 cz. wag. kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 3 cz. wag. kwasu akrylowego	Czysty kalcyt, nie stwierdzono obecności aragonitu
Wodorotlenek wapnia, metakrzemian sodu, dwutlenek węgla, 2 cz. wag. akrylanu metylu	Czysty kalcyt, śladowe ilości aragonitu



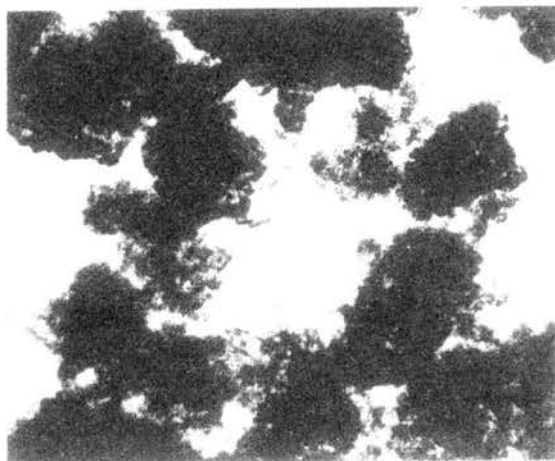
Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napełniacza węglanowo-krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO₂ i 1 cz. wag. kwasu akrylowego

Fig. 1. Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO₂ and 1w/w of acrylic acid

Na rys. 1 pokazano kryształy kalcytu pokryte niewielką ilością krzemionki, która jest również obecna między ziarnami węglanu.

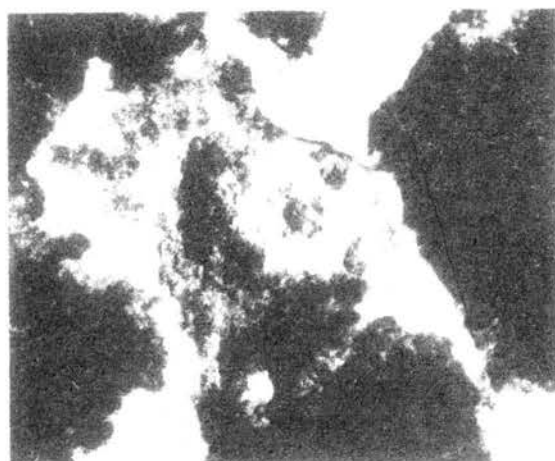
Na rys. 2 przedstawiono jak zdecydowanie większa ilość cząstek krzemionki otacza powierzchnię węglanu wapnia po modyfikacji zwiększoną ilością kwasu akrylowego (3 cz. wag.).

Zdjęcie (rys. 3) potwierdza przypuszczenia wysunięte na podstawie zbadanych właściwości fizykochemicznych napełniacza, iż akrylan metylu polepszył rozproszenie krzemionki na kryształach węglanowych, ale w mniejszym stopniu niż uczynił to kwas akrylowy.



Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napelnacza węglanowo-krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO_2 i 3 cz. wag. kwasu akrylowego

Fig. 2. Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO_2 and 3 w/w of acrylic acid



Rys. 3. Zdjęcie mikroskopowo-elektronowe próbki napelnacza węglanowo-krzemianowego strąconego z roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu, gazowego CO_2 i 2 cz. wag. akrylanu metylu

Fig. 3. Electromicroscopic photo of carbonate-silicate filler precipitated with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous CO_2 and 2 w/w of methyl acrylate

WNIOSKI

Napelniacz węglanowo-krzemianowy o założonych parametrach fizykochemicznych otrzymano używając 10%-owych roztworów wodorotlenku wapnia i metakrzemianu sodu oraz dwutlenku węgla o natężeniu przepływu $300\text{cm}^3/\text{min}$ z jednoczesnym dodaniem do reaktora (o pojemności 2dm^3) - 3 części wagowych kwasu akrylowego. Napelniacz ten charakteryzuje się następującymi właściwościami fizykochemicznymi: gęstość nasypowa $174\text{g}/\text{cm}^3$ i punkt splotowania $36\text{cm}^3/10\text{g}$. Odnacza się dobrą dyspersją a jego wielkość cząstek wynosi ok. $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Współstrącona krzemionka występuje w fazie amorficznej i jest równomiernie rozmieszczona na powierzchni cząstek węglanu wapnia (odmiany kalcytowej).

Badania wykonano częściowo w ramach badań statutowych DS 32/268/99
Teofil Jesionowski jest laureatem Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej '99

LITERATURA

- CULLITY B. D., 1964, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa
- DOMKA L., 1979, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego strącanego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM
- DOMKA L., 1996, *Otrzymywanie syntetycznego węgla wapnia z kredy kalcynowanej ze Złoza Kornica*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 119
- KATZ H. S., MILEWSKI J. V., 1978, *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostad Reinhold Company, New York
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1984, *Krzemiany wapniowe o dużym stopniu dyspersji jako napelnicze elastomerów*, *Przemysł Chemiczny*, 63, 312
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986, *Krzemian cynkowy efektywny napelnicz kaucuków*, *Przemysł Chemiczny*, 65, 667
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1987, *Modified Calcium Silicates as Active Rubber Fillers*, *J. Mater. Sci.*, 22, 478
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1988, *Modified Zinc Silicate - an Active Rubber Filler*, *J. Mater. Sci.*, 22, 2407
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1988, *Surface-modified fillers for reinforcing elastomers*, *Surface and Coatings Technology*, 35, 151
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1998, *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne napelniczy węglanowo-krzemianowych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 35, 89
- KUDŁA S., 1998, *Produkcja i wykorzystanie kwasu akrylowego i jego estrów*, *Przemysł Chemiczny* 77, 86
- MITTAL L., (Ed.) 1992, *Silanes and other Coupling Agents*, VSP, Utrecht

Grodzka J., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Rager B., Production and modification of carbonate-silicate fillers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 45-54, (Polish text)

Procedure for production of carbonate-silicate fillers or method of surface modification of fillers during precipitation were presented.

The fillers was obtained of following methods:

- in precipitation reaction with calcium hydroxide, sodium carbonate and sodium metasilicate solutions,
- in precipitation reaction with calcium hydroxide, sodium hydrocarbonate and sodium metasilicate solutions,

- in precipitation reaction with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide,
- in precipitation reaction with calcium hydroxide and sodium metasilicate solutions as well as gaseous carbon dioxide and acrylic derivatives.

S. N. GROUDEV*, I. I. SPASOVA*, I. M. IVANOV*

A COMBINED CHEMICAL AND BIOLOGICAL HEAP LEACHING OF AN OXIDE GOLD-BEARING ORE

A heap consisting of an oxide gold-bearing ore containing 3.5 g/t of gold and 14.0 g/t of silver was leached by solutions containing amino acids of microbial origin and thiosulphate as gold-complexing agents. 68.4% of the gold and 53.6% of the silver were leached within 20 days in this way. The pregnant solutions after leaching were treated by cementation with metallic zinc. Mixed gold-bearing concentrates containing also zinc and copper as valuable components were the products from the cementation.

Key words: gold leaching, microbial amino acids, gold cementation

INTRODUCTION

It has been shown that a very efficient leaching of gold from ores is achieved by means of alkaline solutions containing both amino acids and thiosulphate as complexing agents as well as some ions acting as catalysts in the oxidation of the native gold to an ionic state and/or in the complexation of the gold ions (Groudev and Groudeva, 1993; Groudev et al., 1993; Groudev et al., 1994). In the presence of amino acids the leaching rates and the final extractions of gold are similar to those obtained by solutions containing only thiosulphate as gold-complexing agent but the optimum concentrations and overall consumption of thiosulphate are lower than those in the absence of amino acids. The optimum composition of the leach solution depends on the mineralogical composition and some essential properties of the ore being leached, such as the type of the mineralisation, phase distribution of the gold and acid generation and net neutralization potentials. However, in any case, apart from the amino acids and thiosulphate, the presence of copper, ammonium and sulphite ions is essential for achievement of an efficient leaching.

The ability of the different amino acids to form stable complexes with the gold is different. The formation of such complexes involves nitrogen of the amino group but

* University of Mining and Geology, Department of Engineering Geology, Sofia 1100, BULGARIA

other functional groups may also participate. Silver is solubilized together with gold during the leaching.

The future industrial application of this method is connected mainly with the fact that the amino acids and thiosulphate are not toxic reagents. Furthermore, the leaching by means of solutions containing both amino acids and thiosulphate is characterized by higher rates of gold and silver solubilization than those obtained by cyanidation although the relevant final extractions of these precious metals by the both methods are similar.

The above-mentioned leaching method is economically more attractive than the cyanidation only in the cases when cheap sources of efficient gold-complexing amino acids are available. Protein hydrolysates obtained after hydrolysis of waste microbial biomass with a suitable amino acid composition has been used as such sources (Groudev et. al., 1994).

In 1993-94 the method was applied under pilot scale conditions as heap leaching in two Bulgarian gold deposits (Groudev et al., 1994; Groudev et. al., 1995) and a commercial scale operation was commissioned recently at the Elshitza gold deposit. Some data about the heap leaching of an ore batch from this deposit are shown in the present paper.

MATERIALS AND METHODS

The ore consisted of secondary, highly modified quartzites, with a high content of iron oxides (Table 1). The ore contained 3.5 g/t of gold, which was present mainly as clean-fine-grained particles and as particles encapsulated in iron oxides. The size of particles was less than 2 microns. Only small part of the gold was finely disseminated in sulphide (mainly pyrite) and silicate minerals. The ore contained also 14.0 g/t of silver.

A heap containing 1000 tons of the above-mentioned ore crushed to minus 15 mm was formed on a slightly steep ground covered by corrosion-resistant cement to facilitate the collection and to prevent the seepage of solutions. The heap had the shape of a truncated pyramid and was 15 m long, 1.80 m high, 12 m wide at the top end and 16 m wide at the bottom end.

The ore was initially treated by alkaline solutions (with a pH in the range of 10.0 - 10.5 by addition of ammonium hydroxide) which were pumped to the top of the heap and after percolation through the ore mass and readjustment of the pH were recycled to the heap. When the pH of the heap effluents was stabilized in the range of 10.0 - 10.5, the leaching of the precious metals was started with leach solutions containing protein hydrolysate from microbial biomass (at a concentration from 0.5 to 1.0 g/l), thiosulphate ions (added as ammonium thiosulphate) - from 10 to 20 g/l, copper ions (added as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) - from 0.1 to 0.3 g/l, sulphite ions (added as ammonium

sulphite) - from 1.0 to 2.0 g/l. The pH of the solutions was maintained in the range of 10.0 - 10.5 by addition of ammonium hydroxide.

Tab. 1. Chemical analysis of an oxide ore sample from the Elshitz gold deposit

Tab. 1. Analiza chemiczna tlenkowej rudy złota ze złoża Elshitz

Component	Content	Component	Content
SiO ₂	56.70 %	Silver	14.0 g/t
Fe ₂ O ₃	18.45 %	Gold	3.5 g/t
Al ₂ O ₃	5.03 %	Gold phases (in % from the total gold content):	
CaO	1.85 %	-free gold	-
MgO	1.67 %	-gold encapsulated in iron oxides (recoverable by cyanidation)	91.25 %
S total	0.78 %	-gold finely disseminated in sulphides	4.40 %
S sulphatic	0.64 %	-gold finely disseminated in silicates	3.75 %
Cu	0.09 %	-Total	100.00 %
Zn	0.03 %		
Pb	0.01 %		
Mn	0.01 %		

The protein hydrolysate consisted of a mixture of protein hydrolysates from waste biomass of three different microbial species. Each hydrolysate contained different gold-complexing amino acids and the hydrolysates were mixed in suitable proportions to obtain the above-mentioned mixture.

The leach solutions were pumped to the top of the heap at rates in the range of 150-200 l/ton ore. 24 h. The solutions were introduced onto the heap by means of spraying, using plastic sprinkler heads.

The solutions percolated through the heap and dissolved gold and silver. The heap effluents were collected in a collection pond and then were treated by pre-coat clarification to remove the suspended solids. During the treatment, a partial removal of dissolved oxygen was achieved. Then solution entered a vacuum tower, where the deoxygenating was completed. The vacuum deaeration also removed carbon dioxide.

The clarification and deaeration of the pregnant solutions were essential steps in the flowsheet of the technology because the suspended solids and the dissolved oxygen cause passivation of the zinc surface and drastically reduce the efficiency of the subsequent cementation during which the precious metals were precipitated from the solutions being treated. The carbon dioxide can react to form calcium carbonate and blind precipitate filters.

The clarified, deaerated, pregnant solutions were pumped to the cementation unit where the dissolved precious metals were precipitated by means of cementation reactions with metallic zinc. Lead nitrate was added to facilitate the cementation. The

cementation unit consisted of two fluidized-bed cementators, which worked simultaneously but independently from each other under continuous-flow conditions. The depleted solutions from the cementation unit were collected in a regeneration pond where make up water and reagents were added to the desired levels. The leach solutions adjusted in this way were recycled to the heap.

After the end of the leaching the ore was washed with water and a sampling was carried out to determine the residual contents of gold and silver in the different classes of ore particles.

All analytical procedures used in this study have been described earlier (Groudev et al., 1995).

RESULTS AND DISCUSSION

The leaching of precious metals from the heap was very efficient (Figure 1 and Table 2). 68.4% of the gold and 53.6% of the silver were leached within 20 days. The degree of extraction highly depended on the size of the ore particles (Table 2). The concentrations of the dissolved gold and silver during the first five days of the leaching exceeded 2 mg/l and 5 mg/l, respectively. The concentrations of heavy metals other than gold, silver and copper in the pregnant solutions were very low (less than 1 mg/l) regardless of the fact that the ore contained some of these metals (namely, zinc, lead, cadmium, manganese and iron) in concentrations much higher than those of the precious metals (gold and silver). However, part of the copper initially present in the ore was solubilized during the leaching and this reduced the amount of copper added from outside to the leach solutions as gold oxidizing agent.

The pH of solutions during their percolation through the ore heap decreased by 0.1 - 0.3 points and the evaporation rates amounted to about 10%.

Tab. 2. Particle size analysis of the ore before and after the leaching of the heap

Tab. 2. Analiza składu ziarnowego rudy przed i po ługowaniu na hałdzie

Ore size, mm	Yield, %		Gold content, g/t		Gold Extraction, %
	I	II	I	II	
+ 15	8.2	7.7	2.8	2.1	25.0
- 15 + 10	16.8	17.7	3.1	1.5	50.1
- 10 + 4	24.9	25.5	3.4	1.1	68.0
- 4	50.1	49.1	3.8	0.8	78.9
Total	100.0	100.0	3.5	1.1	68.4

Note: I - Before leaching; II - After leaching.

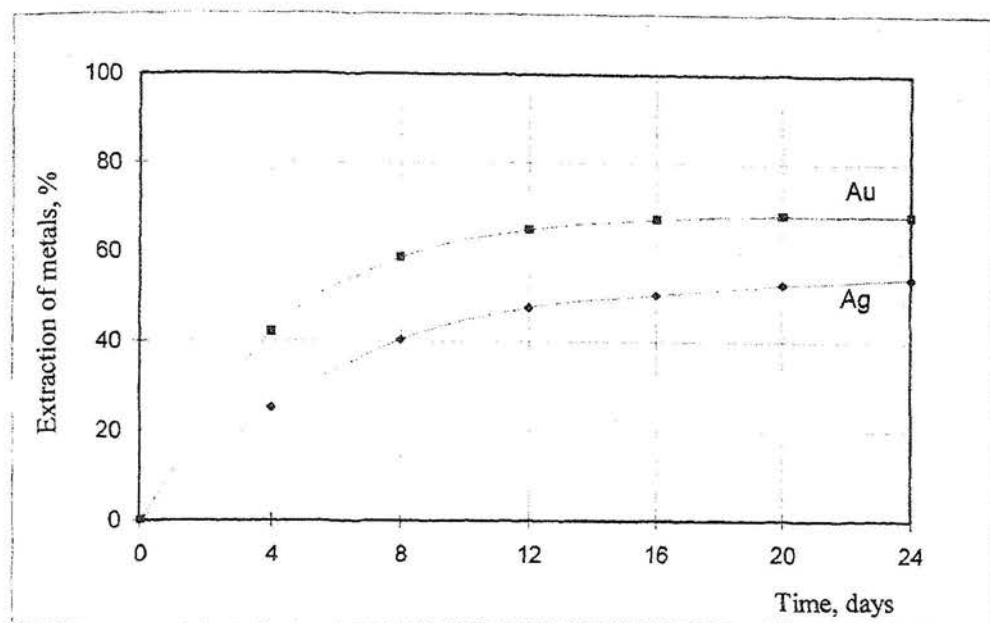


Fig. 1. Combined chemical and biological leaching of a gold bearing ore

Rys. 1. Kombinowane chemiczne i biologiczne ługowanie rudy złotośnej

It was found that different chemolithotrophic bacteria and heterotrophic microorganisms grew in the ore heap and in the recycled solutions. Most of the chemolithotrophs were related to the species *Thiobacillus thioparus* and they grew at the expense of the thiosulphate. The heterotrophs grew mainly at the expense of the amino acids in the leach solutions. Most of these microorganisms were related to the genera *Bacillus* and *Pseudomonas*. Some moulds and yeasts were also present.

However, it was possible to eliminate to a great extent these undesirable microorganisms by maintaining the pH of the leach solution to levels higher than pH 10.0. In such cases the total number of the microbial contaminants was lower than 10^3 cells/ml and their negative effect on the reagent consumption was negligible.

The degree of extraction of the precious metals from the pregnant solutions by cementation was higher than 95%. The products from the cementation unit were mixed gold-silver concentrates which contained also zinc and copper as valuable components. The leaching of these concentrated by sulphuric acid at high temperatures (75 - 80°C) and in the presence of oxygen resulted in selective dissolution of the zinc and copper. These non-ferrous metals were recovered from the pregnant solutions after leaching. The contents of gold and silver in the final concentrates obtained after the removal of zinc and copper were higher than 15 kg/ton and 50 kg/ton, respectively. These concentrates were then processed by the conventional procedure for obtaining pure gold and silver.

The consumption of reagents during the leaching and cementation amounted to 8.2 kg ammonium thiosulphate, 0.3 kg protein hydrolysate, 1.0 kg copper sulphate and 0.14 kg metallic zinc per ton of ore.

In the near future the above-mentioned combined chemical and biological leaching will be applied for recovering gold and silver also from sulphide ores initially subjected to oxidative pretreatment by means of chemolithotrophic bacteria.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the excellent assistance of B. Penin, I. Pishinkov and A. Karagjozov from the Panagurishte Copper Mines LTD.

REFERENCES

- GROUDEV, S.N. AND GROUDEVA, V.I., *Biohydrometallurgy of gold: present day status and future prospects*, Preprints of the XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23 - 28 May 1993, pp. 1385 - 1387.
- GROUDEV, S.N., GROUDEVA, V.I. AND SPASOVA, I.I., *Extraction of gold and silver from oxide ores by means of combined biological and chemical leaching*, In: *Biohydrometallurgical Technologies*, vol. 1, *Bioleaching Processes* (A.E. Torma, J.E. Wey and V.I. Lakshmanan, eds.), pp. 417 - 425, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1993.
- GROUDEV, S.N., IVANOV, I.M., SPASOVA I.I., GROUDEVA V.I., DOYCHEVA, A.S., GENCHEV, F.N., KARAGJOZOV, A., PISHINKOV, I., PENIN, B., SAVOV, V.A. AND DAVIDOV, E.R., *Method for extraction of gold from oxide ores*, Bulgarian Patent No 6002, 1994.
- GROUDEV, S.N., IVANOV, I.M., SPASOVA, I.I. AND GROUDEVA, V.I., *Microbial leaching of gold from an oxide ore*, In: 16th World Mining Congress, Sofia, 12 - 16 September 1994, vol. 1, pp. 319 - 325.
- GROUDEV, S.N., SPASOVA, I.I., GROUDEVA, V.I. AND IVANOV, I.M., *Pilot scale microbial heap leaching of gold from a refractory ore at the Zlata Mine, Bulgaria*, In: *Biohydrometallurgical Processing*, vol.1 (T. Vargas, C.A. Jerez, J.V. Wiertz and H. Toledo, eds.), pp. 425 - 435, University of Santiago, Santiago, 1995.

Groudew N. S., Spasowa I. I., Iwanow I. M., Kombinowane chemiczne i biologiczne ługowanie tlenkowej rudy złotonośnej na zwałowisku, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 55-61 (w jęz. angielskim)

Hałda tlenkowej rudy złotonośnej, która zawiera 3,5 g/t złota i 14,0 g/t srebra była ługowana roztworami zawierającymi aminokwasy pochodzenia biologicznego (produkowane przez mikroorganizmy) i tiosiarczany jako odczynniki kompleksujące złoto. 68,4% złota i 53,6% srebra zostało wyługowane w ciągu 20 dni. Roztwory po ługowaniu były poddawane procesowi cementacji z użyciem metalicznego cynku. Mieszane koncentraty złotonośne zawierające cynk i miedź zostały otrzymane po procesie cementacji.

BARBARA KOŁODZIEJ*, ZBIGNIEW ADAMSKI*

KWAŚNE ŁUGOWANIE POLIMETALICZNYCH RUD KOBALTU

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że najlepszym czynnikiem ługującym rudę kobaltową ze złoża Copperbelt w Afryce jest 1.5 M kwas solny. Ługowanie prowadzone w temperaturze 90°C pozwala po 10 minutach uzyskać 90 - cio procentowe wyługowanie kobaltu i około 100 - tu procentowe wyługowanie miedzi. Zubożnianie roztworów po ługowaniu do pH 4.7 (przy użyciu roztworu NaOH) pozwala na całkowite usunięcie z roztworu żelaza i częściowe miedzi (~34%). Z roztworów chlorkowych, na drodze elektrolizy przeponowej można odzyskać zarówno czysty kobalt jak i kobalt z miedzią. Zależy to od składu roztworów poddawanych elektrolizie. Orientacyjna wydajność elektrolizy przeponowej wynosi 89 - 91%.

Słowa kluczowe: hydrometalurgia, kobalt ługowanie, elektroliza przeponowa

WPROWADZENIE

Rudy kobaltu są kopaliną najczęściej towarzyszącą złożom rud niklu i miedzi. Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej, kobalt zajmuje wśród pierwiastków 33 miejsce. Najwięcej kobaltu pochodzi ze złóż rud Cu – Co w Zairze i Zambii (Copperbelt), gdzie produkowane są koncentraty miedziowo – kobaltowe. Kobalt stanowi także powszechną domieszkę w koncentratkach rud siarczkowych niklu, a także w złożach laterytowych nikli (Australia, Rosja, Kuba). W Indiach kobalt towarzyszy rudom cynku.

O wyborze metody odzyskiwania niklu i kobaltu, czy miedzi i kobaltu decyduje rodzaj rudy, zawartość odzyskiwanego metalu oraz mineralizacja skały płonnej. Spośród metod przeróbki surowców kobaltonośnych można wyróżnić procesy hydrometalurgiczne oraz mieszane procesy piro-hydrometalurgiczne. Procesy hydrometalurgiczne (obejmujące wyłącznie operacje jednostkowe w roztworach wodnych) stosuje się do surowców tlenkowych lub utlenionych. Procesy mieszane stosowane są do rud laterytowych. Istotą procesów mieszanych jest spiekanie

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

redukcyjne krzemianowych minerałów niko- i kobaltonosnych w celu ich konwersji do postaci metalicznej. Tak przetworzony surowiec poddaje się następnie ługowaniu kwasem siarkowym (Clarkson 1976) lub ługowaniu ciśnieniowemu amoniakiem (Caron 1955, Vu 1977, 1980). Ługowanie laterytowych surowców niklowo-kobaltowych prowadzi się także w roztworach kwasu siarkowego w warunkach hydrotermalnych (Carlson 1961, Boldt 1967). Do ługowania kobaltu z surowych rud laterytowych stosowano też, z dużym powodzeniem, kwas solny (Rice 1974)

BADANIA WŁASNE

Cel pracy

Celem pracy jest:

- zbadanie podatności na ługowanie kwasem siarkowym i solnym rudy kobaltowej pochodzącej z Afryki ze złoża Copperbelt.
- określenie możliwości usunięcia żelaza i miedzi z roztworów po ługowaniu poprzez wytrącenie wodorotlenków i dobór czynnika zobojętniającego.
- przeprowadzenie prób elektrolitycznego wydzielania kobaltu i miedzi z roztworów po ługowaniu.

Charakterystyka surowca

Ruda kobaltowa poddawana próbom ługowania pochodziła z Afryki ze złóż Cu-Co obszaru Copperbelt. Głównym minerałem kobaltu w tej rudzie jest heterogenit, który występuje w paragenezie z tlenkami manganu oraz getytem, malachitem i chryzokolą. Występowanie kobaltu i miedzi w formach tlenkowych było podstawą zaproponowania badań nad ługowaniem tej rudy zarówno kwasem siarkowym jak i solnym.

Rudę kobaltową poddano mieleniu i analizie sitowej. Do ługowania używano frakcji o uziarnieniu 200-400 μ m. Zawartość kobaltu, miedzi, żelaza, manganu w badanej frakcji rudy wynosiła: Co – 2.25%, Cu – 2.74%, Fe – 5.3% i Mn – 0.12%

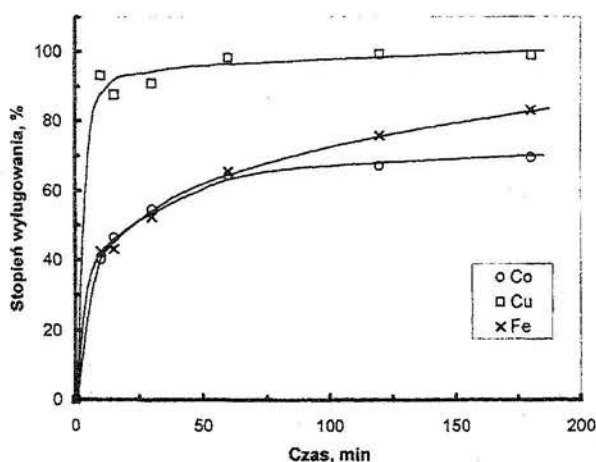
Ługowanie

Rudę kobaltową poddawano ługowaniu zarówno roztworami kwasu siarkowego jak i kwasu solnego. Badano wpływ stężenia kwasów na wyługowanie kobaltu, miedzi i żelaza. Stosowano kwasy o stężeniu 1.5M i 3.0M. Stosunek faz (faza stała/faza ciekła) wynosił 1:10. Ługowanie prowadzono w temperaturze 90°C, czas ługowania wynosił od 2 do 3 godzin. W trakcie ługowania pobierano próbki roztworu o objętości

nie przekraczającej 2 cm³. W próbkach oznaczano zawartość kobaltu, miedzi i żelaza. Wyniki doświadczeń przedstawiono na rysunkach 1 - 4.

Analiza wyników ługowań w kwasie siarkowym wskazuje, że zasadnicza ilość kobaltu, miedzi i żelaza przechodzi do roztworu w pierwszych 10 - ciu minutach procesu. Po tym czasie miedź ługuje się odpowiednio w 98 - miu procentach w 1.5M H₂SO₄ i 80 - ciu procentach w 3.0M H₂SO₄. Wyługowanie kobaltu i żelaza jest porównywalne i zależy od stężenia kwasu. Wynosi ono odpowiednio 35% w 1.5M roztworze kwasu siarkowego i 40% w 3.0M roztworze tego kwasu. Przedłużenie czasu ługowania powoduje wzrost stopnia wyługowania zarówno kobaltu jak i żelaza. Po trzech godzinach procesu w 1.5M roztworze kwasu siarkowego następuje 60 - cio procentowe wyługowanie zarówno kobaltu jak i żelaza. W 3.0M roztworze kwasu siarkowego przedłużenie czasu ługowania do dwóch godzin pozwala na 70 - cio procentowe wyługowanie kobaltu i nieznacznie wyższe, bo 75 - cio procentowe wyługowanie żelaza. Stopień wyługowania miedzi osiąga po tym czasie wartość 98%. Inaczej badany surowiec kobaltowy zachowuje się w roztworach kwasu solnego. Tu także zasadnicza ilość kobaltu, miedzi i żelaza ługuje się w pierwszych dziesięciu minutach procesu. Jednakże, co jest bardzo korzystne dla późniejszej przeróbki roztworów, następuje zróżnicowanie stopnia wyługowania kobaltu i żelaza w zależności od stężenia roztworu kwasu solnego. I tak w 3.0M HCl wyługowanie kobaltu wynosi 88% i nie zmienia się w miarę upływu czasu ługowania. Wyługowanie żelaza po dziesięciu minutach wynosi 55% i wzrasta do 70 - ciu procent po dwóch godzinach ługowania.

W 1.5M roztworze kwasu solnego obserwuje się jeszcze większe zróżnicowanie w ługowalności kobaltu i żelaza.

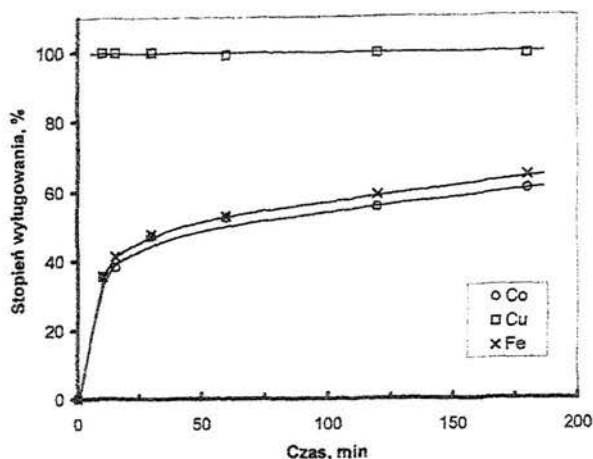


Rys. 1. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 3 M H₂SO₄.
T=90°C

Fig. 1. Effect of time on Co, Cu, Fe extration during leaching the cobalt ore in 3M H₂SO₄

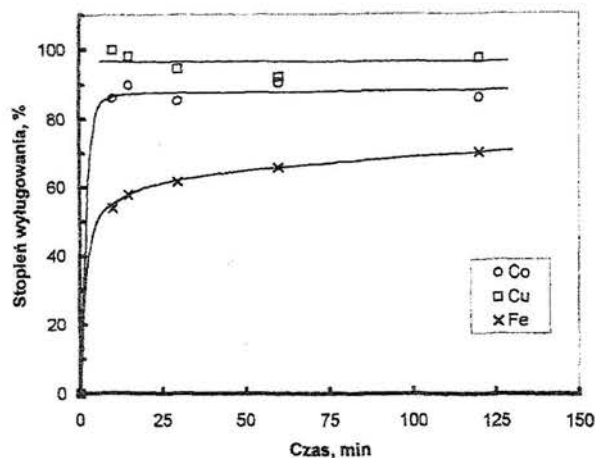
Po dziesięciu minutach ługowania do roztworu przechodzi 90% kobaltu zawartego w rudzie a tylko 32% żelaza. Bardzo istotne jest to, że przedłużenie czasu ługowania

do 2 godzin nie wpływa korzystnie na proces. Stopień wyługowania kobaltu nie zmienia się, natomiast rośnie do 50% procent wyługowania żelaza. Miedź zawarta w badanym surowcu, podczas ługowania kwasem solnym, niezależnie od jego stężenia, praktycznie w całości przechodzi do roztworu.



Rys. 2. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 1.5 M H₂SO₄, T=90°C

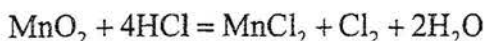
Fig. 2. Effect of time on Co, Cu, Fe extraction during leaching the cobalt ore in 1.5M H₂SO₄



Rys. 3. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 3 M HCl, T=90°C

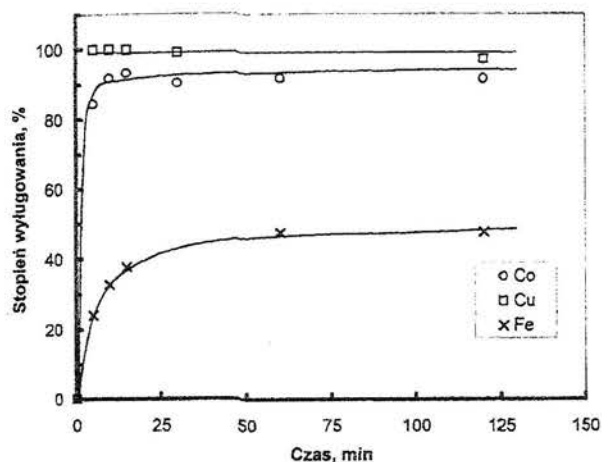
Fig. 3. Effect of time on Co, Cu, Fe extraction during leaching the cobalt ore in 3M HCl

Na podstawie przeprowadzonych prób ługowania wykazano, że najlepszym czynnikiem ługującym testowany surowiec kobaltonosny jest 1.5M roztwór kwasu solnego. Wyjaśnienia tego zjawiska dokonano w oparciu o fakt występowania w badanym surowcu tlenku manganu MnO₂ (birnessyt). W przypadku stosowania kwasu solnego reakcją towarzyszącą reakcjom rozpuszczania związków kobaltu i żelaza jest reakcja tworzenia wolnego chloru.



To wydzielający się wolny chlor jest czynnikiem decydującym o tak korzystnych wynikach ługowania kobaltu w 1.5M roztworze kwasu solnego.

Różnice w ługowalności kobaltu i żelaza w 3M kwasie solnym w porównaniu do 1.5M kwasu solnego spowodowane są prawdopodobnie względami kinetycznymi odpowiednich reakcji: reakcji roztwarzania minerałów kobaltu i żelaza oraz reakcji wydzielania wolnego chloru. Potwierdzenie tego faktu wymaga dalszych badań.



Rys. 4. Zależność stopnia wylugowania Co, Cu i Fe od czasu dla 1.5 M HCl. $T=90^{\circ}\text{C}$, stosunek faz (stała/ciecz) = 1:10

Fig. 4. Effect of time on Co, Cu, Fe extraction during leaching the cobalt ore in 1.5 M HCl

Wydzielanie żelaza i miedzi z roztworów po ługowaniu

Aby roztwory po ługowaniu można było poddać dalszej przeróbce prowadzącej do otrzymania odpowiednio czystego koncentratu kobaltowego, bądź kobaltu elektrolitycznego należy z ługów potrawiennych usunąć żelazo, mangan i miedź. W tym celu roztwory po ługowaniu poddawano procesowi zobojętniania. Przebadano dwa czynniki zobojętniające: roztwór wodorotlenku sodu oraz zawiesinę tlenku magnezu w wodzie. Stężenie roztworu wodorotlenku sodu wynosiło 2M wówczas gdy ługowanie prowadzono kwasem solnym o stężeniu 1.5M oraz 3M gdy ługowanie prowadzono kwasem siarkowym o stężeniu 1.5M. W przypadku stosowania zawiesiny MgO w wodzie stosunek wagowy MgO do wody wynosił 1:4. Proces zobojętniania prowadzono wolno, dodając do określonej objętości zobojętnianego roztworu porcjami czynnik zobojętniający. Roztwór zobojętniany był ciągle intensywnie mieszany. Zobojętnianie prowadzono w temperaturze otoczenia. Po dodaniu kolejnej porcji czynnika zobojętniającego kontrolowano pH roztworu zobojętnianego. Po osiągnięciu pH roztworu około 4.7–4.75 zobojętnianie przerywano. Taka wartość pH roztworu zobojętnianego odpowiada ilościowemu wytrąceniu wodorotlenków żelaza dwu i trójwartościowego. (Purbaix 1966) Zobojętniony roztwór, z wytrąconym

osadem wodorotlenków poddawano rozdzielaniu faz. Fazę stałą przemywano wodą z dodatkiem NaCl. Roztwór pozbawiony wodorotlenków żelaza, roztwór po przemywaniu osadu jak i wytrącony osad poddawano analizie na zawartość kobaltu, miedzi i żelaza. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w tabelach 1, 2 i 3.

Tab. 1. Zobojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M H₂SO₄. (pH końcowe 4.7). Czynniki zobojętniający 3M NaOH

Tab. 1. Neutralisation of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 H₂SO₄ (final pH = 4.7) The agent 3 M NaOH

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	68.5	57.0	12.6	-	-
Cu	134.5	49.5	14.4	71.6	53.2
Fe	172.0	0.038	-	173.0	100

Tab. 2. Zobojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M H₂SO₄. (pH końcowe 4.7). Czynniki zobojętniający zawiesina MgO w wodzie

Tab. 2. Neutralisation of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 H₂SO₄ (final pH = 4.7) The agent MgO

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	68.5	22.8	7.6	37.7	55.0
Cu	134.5	7.57	3.4	124.1	92.2
Fe	172	-	-	171.2	100

Przedstawione w tabelach 1, 2 i 3 bilanse masowe kobaltu, miedzi i żelaza przed i po zobojętnianiu wykazują, że:

- tlenek magnezu jest nieporównywalnie gorszym czynnikiem zobojętniającym niż roztwory NaOH. Stosowanie tlenku magnezu prowadzi do znacznych strat kobaltu, który współwytrąca się z wodorotlenkami żelaza i miedzi. Straty kobaltu mogą osiągnąć aż 55%,
- wytrącanie wodorotlenków przy użyciu NaOH zarówno z roztworów chlorkowych jak i siarczanowych pozwala całkowicie usunąć żelazo z roztworu po ługowaniu. Kobalt nie współwytrąca się z osadem wodorotlenków żelaza i pozostaje w roztworze,

- Istotne różnice jakie obserwuje się podczas zobojętniania wodorotlenkiem sodu roztworów chlorkowych i siarczanowych dotyczą zachowania się miedzi. Miedź współwytrąca się z wodorotlenkiem żelaza, przy czym z roztworów chlorkowych współwytrąca się 34% miedzi zawartej w roztworze zaś z roztworów siarczanowych aż 53%,
- Wykazano też, że wytrącony osad wodorotlenków, zarówno z roztworów siarczanowych jak i chlorkowych, po krótkim okresie starzenia (koagulacja) jest osadem bardzo łatwo sączalnym.

Tab. 3. Zobojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M HCl. (pH końcowe 4.7). Czynniki zobojętniający 2M NaOH

Tab. 3. Neutralization of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 HCl (final pH = 4.7) The agent 2 M NaOH

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	103.5	87.8	15.0	1.05	1.0
Cu	133.0	75.0	13.2	45.2	34.0
Fe	128.0	1.3	0.4	125.0	97.6

Elektrolityczne wydzielanie kobaltu z roztworów po ługowaniu

Dokonano dwóch prób elektrolizy kobaltu z roztworów chlorkowych uzyskanych po ługowaniu. Celem prób było zbadanie możliwości wydzielenia kobaltu z roztworów chlorkowych w elektrolizerze przeponowym. Zastosowanie elektrolizera przeponowego zapobiega wydzielaniu się chloru w procesie anodowym.

Próba I. Elektrolizie poddano roztwór po ługowaniu chlorkowym. Z roztworu całkowicie usunięto żelazo i częściowo miedź. Roztwór zawierał 5 g/dm³ kobaltu i 3.5 g/dm³ miedzi, a jego pH wynosiło 4.7.

Próba II. Elektrolizie poddano roztwór po ługowaniu chlorkowym, całkowicie pozbawionym żelaza i miedzi. Miedź pozostającą w roztworze po jego zobojętnieniu wytrącono proszkiem kobaltowym. Roztwór zawierał około 9 g/dm³ kobaltu, a jego pH wynosiło 5.0.

W przestrzeni anodowej elektrolizera znajdował się 1M roztwór kwasu siarkowego. Katodę stanowiła blaszka platynowa o powierzchni roboczej 6 cm².

W obu przypadkach elektrolizę prowadzono przy gęstości prądowej 250 A/m² i spadku napięcia na elektrolizerze 5 V. Elektroliza, zarówno w próbie I jak i II trwała godzinę.

W próbie I na katodzie wydzielił się kobalt wraz z miedzią w postaci słabo przylegającego osadu. W próbie II platyna pokryła się zwartym, czarnym osadem kobaltu. Wydajność prądowa elektrolizy w próbie II wynosiła 90%.

POSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań nad możliwością hydrometalurgicznej przeróbki rudy kobaltowej z afrykańskiego obszaru Copperbelt wykazano, że:

- najlepszym czynnikiem ługującym surowiec kobaltonosny jest 1.5M kwas solny. Po 10 minutach ługowania prowadzonego w 90°C uzyskuje się 90-cio procentowe wyługowanie kobaltu, całkowite wyługowanie miedzi i około 35-cio procentowe wyługowanie żelaza. Przedłużenie czasu ługowania do 2 godzin nie zmienia stopnia wyługowania kobaltu i niekorzystnie zwiększa (do 50%) wyługowanie żelaza,
- w celu usunięcia żelaza z roztworów po ługowaniu należy je zobojętnić do pH około 4.7 stosując roztwór wodorotlenku sodu. Wodorotlenek sodu jest znacznie lepszym czynnikiem zobojętniającym niż wodna zawiesina tlenku magnezu. Stosowanie tlenku magnezu powoduje bardzo znaczne straty kobaltu, który współstrąca się z wodorotlenkiem żelaza,
- zobojętnienie roztworów po ługowaniu przy użyciu wodorotlenku sodu pozwala na całkowite usunięcie z nich żelaza i częściowe współwytrącenie miedzi. Kobalt nie ulega współstrąceniu i pozostaje w roztworze,
- z roztworów chlorkowych można odzyskać kobalt na drodze elektrolizy z zastosowaniem elektrolizerów przeponowych. Zastosowanie elektrolizerów przeponowych zapobiega wydzielaniu gazowego chloru w procesie anodowym elektrolizy. Dokładne określenie parametrów elektrolizy i wydajności prądowej wymaga osobnych badań.

LITERATURA

- BOLDT J. R., QUENEAU P. E., *The Winning of Nickel*, Langmans, Toronto, 1967, p. 425
- CARLSON E. T., SIMONS C. S., *Pressure leaching of nickeliferrous laterites with sulfuric acid*, in: *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt*, Ed. P. Queneau, (Interscience Publ., New York 1961, 363 – 400
- CARON M. H., *Ammonia leaching of nickel sulfide ores: Half century review*, Trans. Inst. Min. Metall, 64 (1955), 11 – 15
- CLARKSON C. J., DISTIN P.A., *Leaching of reduction- roasted garnierite in aerated sulphuric acid solutions*, Canadian Met. Q., 15 (1975), 91

- PURBAIX M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, 1966
- RICE N. M., STRONG L. W., *Leaching of laterite nickel ores in hydrochloric acid*, Canadian Met. Q., 15(1976), 91
- VU C., HAN K. N., *Leaching behavior of cobalt in ammonia solutions*, Trans. Inst. Min. Metall., (Sec. C) 86 (1977) C, 119 – 125
- VU C., HAN K. N., LAWSON F., *Leaching behavior of cobaltous and cobalto – cobaltic oxides in ammonia and acidic solutions*, Hydrometallurgy, 6 (1980), 75-87

Kołodziej B., Adamski Z., Leaching of a polymetallic cobalt ore with the acidic media, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 63-71, (Polish text)

The aim of the present work was to examine leaching of the cobalt ore from the Copperbelt deposit in Africa. The investigations proved that the best leaching agent of cobalt was 1.5M hydrochloric acid. The leaching performed during 10 minutes at 90°C removes about 90% of cobalt and 100% of copper. After the leaching the solution was neutralized to pH=4.7 by means of NaOH solution. Under such conditions iron and copper precipitated in a hydroxide form. From the chloride solution one can get pure cobalt or cobalt – copper mixture using diaphragm electrolysis. The current efficiency is about 89 – 91%.

JÓZEF L. KOMRAUS^{*}, ZDZISŁAW ADAMCZYK^{**}

PRZEMIANY MINERAŁÓW ŻELAZA PODCZAS OBRÓBK TERMICZNEJ TRZECIORZĘDOWEGO BAZALTU REJONU JAWORA

Bazalt ze złoża „Męcinka” z rejonu Gór Kaczawskich charakteryzuje się strukturą porfirową. Tekstura bazaltu jest bezładna, lokalnie fluidalna, przejawiająca się równoległym ułożeniem składników mineralnych ciasta skalnego. Prakryształami występującymi w tej skale jest oliwin. Ciasto skalne zbudowane jest głównie z plagioklazów, augitu i oliwinu. Ponadto w bazalcie występują magnetyt i sporadycznie ilmenit, biotyt oraz apatyt. Bazalt poddano obróbce termicznej w zakresie temperatur od pokojowej do 1200°C. Próbkę po wygrzewaniu badano metodami: spektroskopii mössbauerowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Stwierdzono, że w zakresie temperatur od pokojowej do 500°C zmiany w składzie minerałów zawierających żelazo są minimalne. W temperaturach od 500 do 1100°C zachodzą systematyczne zmiany polegające na wzroście udziału tlenków żelaza (magnetyt, hematyt) kosztem minerałów krzemianowych (augit, oliwin). W temperaturze powyżej 1100°C skała ulega stopieniu. W czasie studzenia do temperatury pokojowej następowała krystalizacja składników mineralnych. Skład mineralny otrzymanego produktu znacznie różni się od składu skały wyjściowej, mimo iż ubytek masy był nieznaczny (1,6% wag.) i związany z utratą wilgoci w temperaturze ok. 100°C. Można zatem założyć, że skład chemiczny skały był stały w czasie procesu wygrzewania i ochładzania. W próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1200°C stwierdzono występowanie piroksenów jednoskośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosality) oraz spinelu Fe - Ti. Dominującym minerałem żelaza w tym przypadku jest piroksen jednoskośny - ferrosalit.

Słowa kluczowe: bazalt, oliwin, piroksen, spektroskopia mössbauerowska

WPROWADZENIE

Bazalty trzeciorzędowe są materiałem stosowanym powszechnie w budownictwie drogowym i kolejnictwie jak również stanowią cenny surowiec przemysłowy.

^{*} Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, E-mail:
komraus@us.edu.pl

^{**} Katedra Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, E-mail:
zadamczy@zeus.polsl.gliwice.pl

Z bazaltu produkowane są materiały termoizolacyjne oraz kwasoodporne. Na przydatność skały bazaltowej jako surowca dla przemysłu, decydujący wpływ ma skład mineralny, w tym zawartość i skład minerałów żelaza. Wszystkie procesy przemysłowe, w których stosowany jest surowiec bazaltowy, są procesami termicznymi. W większości tych procesów konieczne jest stopienie bazaltu, powodujące szereg zmian w składzie mineralnym, strukturze, teksturze i własnościach fizycznych. Stąd też celem pracy było określenie przemian zachodzących w bazalcie podczas jego obróbki termicznej, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów żelaza.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbce bazaltu pobranego z kamieniołomu Męcinka położonego na zachód od miasta Jawor, na Pogórzu Kaczawskim.

Próbkę surowego bazaltu scharakteryzowano pod względem mineralogicznym przy zastosowaniu mikroskopii optycznej w świetle przechodzącym i odbitym oraz wykonano analizę składu chemicznego metodą klasyczną. W celu określenia temperatur, w których zachodzą zmiany termiczne bazaltu, wykonano analizę termiczną w następujących warunkach: TG-200, DTG-1/5, DTA-1/5, T-1000°C, czas analizy-100min, naważka-800mg. Dla określenia przemian minerałów żelaza zachodzących podczas obróbki termicznej, próbki wygrzewano w temperaturach od 400 do 1200°C średnio co 100°C w powietrzu przez 8 godzin. Tak wygrzane próbki badano metodą spektroskopii mössbauerowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Badania mössbauerowskie wykonano techniką transmisyjną, stosując jako źródło promieniowania izotop $^{57}\text{Co:Cr}$, o początkowej aktywności 10 mCi. Kalibrację spektrometru prowadzono przy pomocy nitroprusydku sodu i $\alpha\text{-Fe}$. Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktometrze z lampą Cu dla linii K_{α} .

WYNIKI BADAŃ

Bazalt posiada barwę ciemnoszarą, strukturę afanitową, lokalnie porfirową, teksturę zbitą i bezładną. W preparatach mikroskopowych obserwuje się strukturę porfirową, teksturę lokalnie fluidalną, charakteryzująca się zbliżonym do równoległego ułożeniem listewek plagioklazów. Miejscami plagioklasy układają się w charakterystyczny sposób, przypominając strukturę ofitową.

Oliwin stanowiący prakryształy osiąga wielkość 1 mm. Lokalnie spotykano przeobrażone prakryształy oliwinu, a produktami tych przeobrażeń jest najczęściej iddingsyt, rzadziej zaś serpentyny. Ciasto skalne zbudowane jest z kryształów o wielkości poniżej 0.1 mm którymi są listewki plagioklazów, augit, równomiernie

rozproszone ziarna magnetytu i ilmenitu. Sporadycznie w cieście skalnym występują krótkie słupki oliwinów, blaszki biotyту, charakterystyczne tło nefelinowe, bardzo rzadko obserwowano pręcikowe kryształy apatyту.

Skład chemiczny badanego bazaltu przedstawiono w tabeli 1. Dominującą rolę w składzie chemicznym odgrywa krzemionka (SiO_2), stanowiąca ok. 45% wag., natomiast Al_2O_3 , FeO i CaO występują w porównywalnych zawartościach kilkunastu procent.

Tab. 1. Skład chemiczny badanego bazaltu z Męcinki (w % wag.)

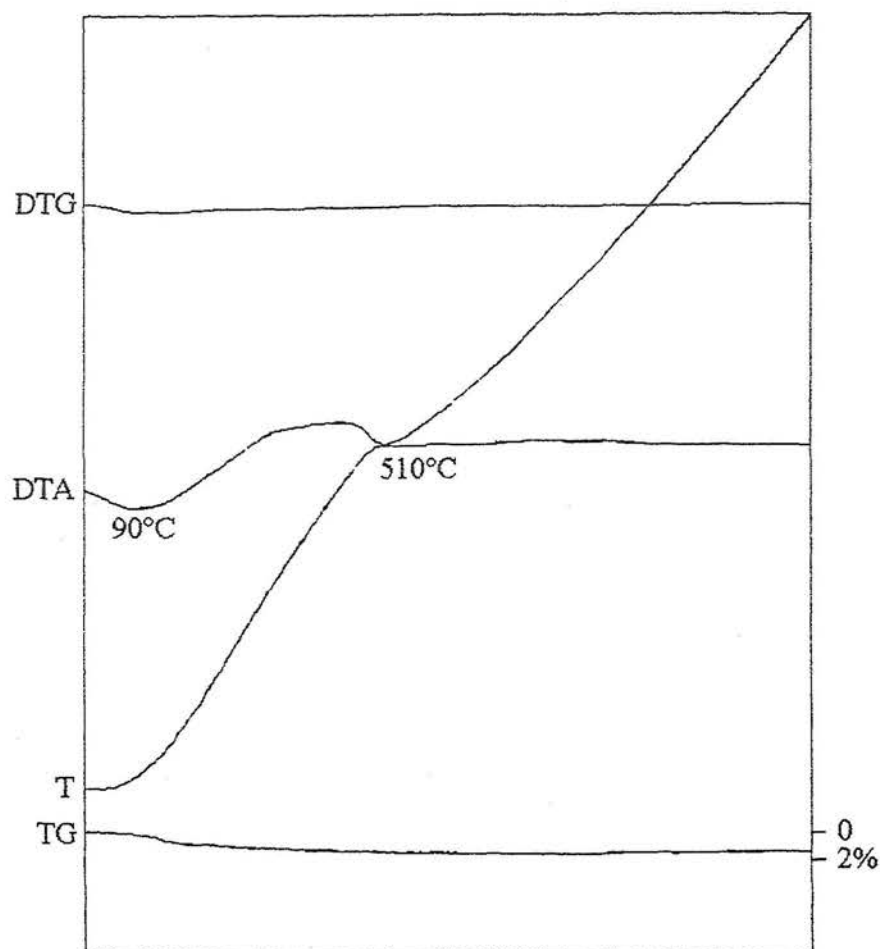
Tab. 1. Chemical composition of basalt from "Męcinka" deposits (in % wt.)

Składnik	Z badań	Kapuściński T. i Pozzi M. 1985
SiO_2	44.64	46.10
TiO_2	2.12	3.50
Al_2O_3	13.53	13.86
Fe_2O_3	4.98	3.18
FeO	10.11	7.78
MnO	0.30	
CaO	11.24	11.93
MgO	7.55	9.40
Na_2O	1.92	2.59
K_2O	0.80	1.09
P_2O_5	0.16	
H_2O^-	0.10	0.70
Straty pr.	2.33	
Suma	99.78	100.06

Zawartość MgO wynosi 7.55% wag., natomiast suma pozostałych składników (TiO_2 , Na_2O , K_2O , MnO , P_2O_5 , H_2O^- i strat prażenia) około 7.50% wag. Porównując uzyskane wyniki do badań przedstawionych przez T. Kapuścińskiego i M. Pozziego (1985) stwierdza się, że bazalt w złożu wykazuje zmienność chemiczną. Dotyczy ona głównie żelaza (Fe_2O_3 i FeO), którego zawartość jest wyższa, natomiast SiO_2 , TiO_2 , MgO , Na_2O , K_2O i H_2O^- niższa w porównaniu do wyników w/w autorów.

Analiza termiczna bazaltu ujawniła słabo zaznaczające się efekty termiczne (rys. 1). W temperaturze 90°C zaznacza się efekt endotermiczny związany z utratą wilgoci. W zakresie temperatur $100 \div 510^\circ\text{C}$ obserwuje się rozległy efekt egzotermiczny, którego obecność można tłumaczyć przemianami termicznymi związanymi z występowaniem w bazalcie niewielkich zawartości produktów przeobrażeń oliwinu (serpentyну i iddingsytu). Przejście efektu endotermicznego w egzotermiczny ma charakter ciągły. W zakresie temperatur $510 - 1000^\circ\text{C}$ na krzywej DTA nie obserwuje się żadnych wyraźnych efektów termicznych. Całkowity ubytek masy próbki, wyznaczony z krzywej TG, wynosi 1.6% i zasadniczo związany

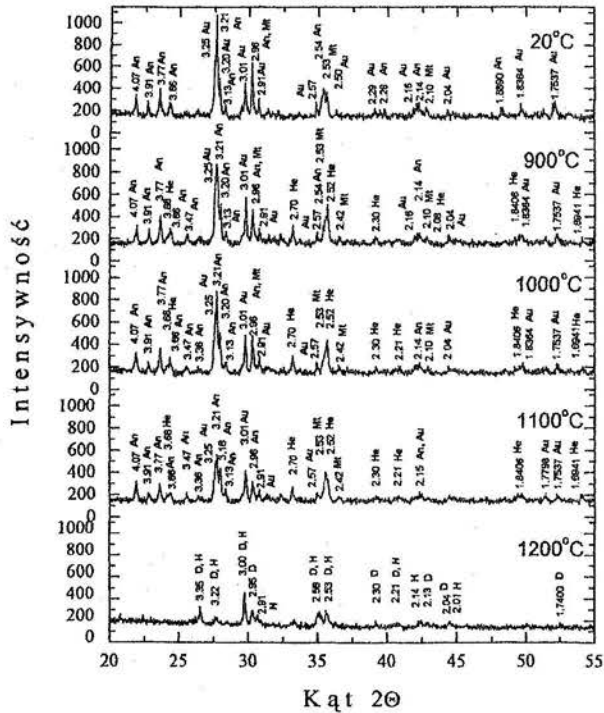
jest z opisanymi powyżej efektami. Masa próbki stabilizuje się w temperaturze ok. 580°C.



Rys. 1. Krzywe termiczne bazaltu ze złoża „Męcinka”

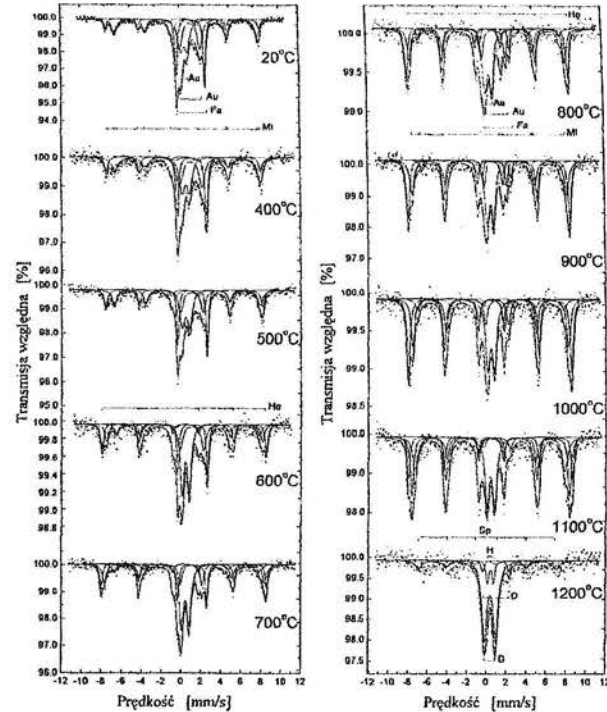
Rys. 1. Thermal curves of basalt from “Męcinka” deposit

Dla badanych próbek wykonano analizę rentgenowską. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 2. Na dyfraktogramie bazaltu wyjściowego obserwuje się obecność charakterystycznych linii augitu (3.25, 3.20, 3.01, 2.96, 2.91, 2.57, 2.50, 2.29, 2.16, 2.04, 1.8364, 1.7537Å), plagioklazów (4.07, 3.91, 3.77, 3.66, 3.21, 3.13, 2.54, 2.26, 2.14, 1.8890Å) oraz magnetytu (2.96, 2.53, 2.10Å).



Rys. 2. Dyfraktogramy bazaltu ze złoża „Męcinka”. Objaśnienia: An – plagioklaz, Au – augit, Mt – magnetyt, He – hematyt, D – diopsyd, H – Hedenbergit

Rys. 2. X-ray diffraction pattern of basalt from „Męcinka” deposits. Symbols: An – plagioclase, Au – augite, Mt – magnetite, He – hematite, D – diopside, H – hedenbergite



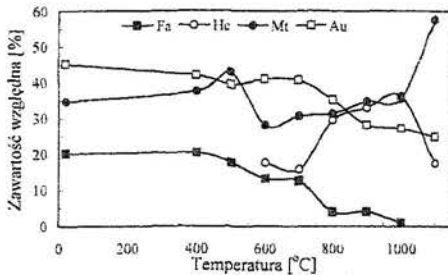
Rys. 3. Widma mössbauerowskie bazaltu ze złoża „Męcinka”. Objaśnienia: Au – augit, Fa – fajalit, Mt – magnetyt, He – hematyt, D – diopsyd, H – hedenbergit, Sp – spinel

Rys. 3. The Mössbauer spectra of basalt from „Męcinka” deposits. Symbols: Au – augite, Fa – fayalite, Mt – magnetite, He – hematite, D – diopside, H – hedenbergite, Sp – spinel

Analiza rentgenowska próbek bazaltów wygrzewanych w poszczególnych temperaturach wykazała obecność większości linii obserwowanych w próbce wyjściowej (augitu, plagioklazów i magnetytu). Zauważa się jednak zróżnicowanie ich intensywności. Na dyfraktogramie próbki wygrzewanej w 900°C, obserwuje się nową linię plagioklazu - 3.47Å, a zanik linii 2.26Å i 1.8890Å. W przypadku augitu spada intensywność większości linii, co może świadczyć o spadku zawartości tego minerału w próbce. Równocześnie obserwuje się nową linię magnetytu - 2.42Å i nową fazę - hematyt (linie 3.68, 2.70, 2.52, 2.30, 2.08, 1.8406, 1.6941Å). W temperaturze 1000°C w porównaniu do 900°C zachodzą na dyfraktogramach na pozór niewielkie zmiany, zanika bowiem linia 2.54Å plagioklazu, oraz 2.16Å augitu, pojawia się natomiast dodatkowy refleks hematytu 2.21Å. Obserwuje się jednak istotne zmiany w intensywności względnej refleksów poszczególnych minerałów. Przejawia się to spadkiem intensywności linii augitu i plagioklazu, dzięki czemu względna intensywność magnetytu i hematytu rośnie. Można zatem przypuszczać, że wzrasta udział tlenków żelaza lub część glinokrzemianów i krzemianów traci postać krystaliczną, tworząc subkrystaliczne domeny dające mało intensywne linie na dyfraktogramach. Na dyfraktogramie 1100°C obserwuje się spadek intensywności wszystkich linii, co wskazuje na bliskość temperatury topienia skały. Dyfraktogram próbki z temperatury 1200°C jest jakościowo zupełnie nowy, obserwuje się bowiem charakterystyczne refleksy diopsydu i hedenbergitu, częściowo nakładające się na siebie. Natomiast brak linii minerałów, które występowały wcześniej. Na uwagę zasługuje również wzrost intensywności tła w kierunku niższych wartości kąta 2θ , co wskazuje na obecność bezpostaciowego szkliwa lub subkrystalicznych domen.

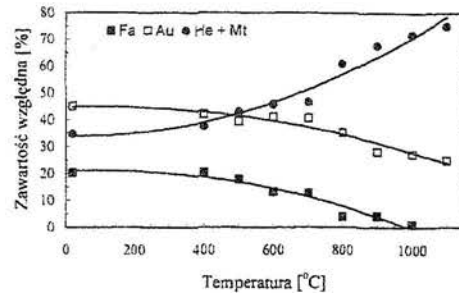
Wykonano również badania mössbauerowskie dla bazaltu wyjściowego i próbek po obróbce termicznej. Uzyskane widma pomiarowe przedstawiono na rysunku 3. Badania mössbauerowskie potwierdziły występowanie w bazalcie wyjściowym augitu i magnetytu stwierdzonych analizą rentgenowską oraz dodatkowo fajalitu, co jest typowe dla bazaltów tego regionu (Komraus i inn. 1996, Bakun-Czubarow i in. 1993). W widmach mössbauerowskich augit i magnetyt posiadają dwie składowe pochodzące od Fe^{2+} i Fe^{3+} . Widma mössbauerowskie próbek wygrzewanych do temperatury 500°C są jakościowo podobne. Występują w nich identyczne składowe, których udziały nieco się różnią. Zauważa się spadek zawartości fajalitu a wzrost magnetytu. W temperaturze 600°C pojawia się charakterystyczny dla hematytu sekstet. Zawartość hematytu wynosząca ok. 20% w temperaturach 600 ÷ 700°C wzrasta, osiągając maksimum w temperaturze 1000°C, gdzie udział pola linii hematytu w polu całego widma stanowi ok. 36%. Następnie zawartość hematytu maleje (rys.4). Powstanie hematytu w temperaturze 600°C jest związane z utlenieniem części żelaza w magnetycie oraz fajalicie i augicie. W temperaturach 600 ÷ 1000°C widoczny jest bowiem spadek zawartości tych minerałów. Jednocześnie w temperaturze 700°C i wyższych zauważa się początkowo nieznaczny a powyżej 1000°C gwałtowny wzrost zawartości magnetytu. Widmo próbki poddanej wygrzewaniu w 1200°C jest jakościowo odmienne od widm surowego bazaltu i próbek po obróbce termicznej do

1100°C. W widmie tym występują charakterystyczne dublety kwadropolowe pochodzące od piroksenów jedno-skośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosalinity) oraz charakterystyczny dla spinelu Fe – Ti sekstet (Hafner, Huckenholz 1971; Stevens i in. 1983). Jednakże linie spinelu są mało wyraźne i dokładniejsza analiza typu spinelu nie jest możliwa. Dominującym minerałem żelaza w opisywanej próbce jest piroksen jednoskośny - ferrosalinit. Odmienny charakter widma a tym samym składu mineralnego próbki wygrzanej w temperaturze 1200°C wynika przede wszystkim z faktu, iż pomiędzy temperaturą 1100 a 1200°C nastąpiło przetopienie bazaltu i krystalizacja nowych faz.



Rys. 4. Zależność zawartości minerałów żelaza od temperatury wygrzewania bazaltu ze złoża „Męcinka”. Oznaczenia: Fa – fajalit, He – hematyt, Mt – magnetyt, Au – Augit

Rys. 4. Dependence of iron minerals content on temperature of heating of basalt rock from „Męcinka” deposits. Symbols: Fa – fayalite, He – hematite, Mt – magnetite, Au – augite



Rys. 5. Zależność zawartości sumy tlenków żelaza (magnetytu i hematytu) oraz pozostałych minerałów żelaza od temperatury wygrzewania bazaltu ze złoża „Męcinka”. Oznaczenia: Fa – fajalit, Au – augit, He – hematyt, Mt – magnetyt

Rys. 5. Dependence of total iron oxides (magnetite and hematite) and other iron minerals content on temperature of heating of basalt rock from „Męcinka” deposits. Symbols: Fa – fayalite, Au – augite, He – hematite, Mt – magnetite

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek bazaltu ze złoża Męcinka stwierdzono, że podczas obróbki termicznej do 500°C zmiany w składzie minerałów zawierających żelazo są minimalne. Natomiast w temperaturach od 500 do 1100°C zachodzą systematyczne zmiany polegające na wzroście udziału tlenków żelaza (magnetyt, hematyt) kosztem minerałów krzemianowych (augit, oliwin) (rys. 5). Powyżej temperatury 1000°C magnetyt powstaje również kosztem hematytu. W temperaturze powyżej 1100°C skała ulega stopieniu. W czasie studzenia do temperatury pokojowej następowała krystalizacja składników mineralnych. Skład

mineralny otrzymanego produktu znacznie różni się od składu skały wyjściowej, mimo iż ubytek masy był nieznaczny (1%) i związany z utratą wilgoci w temperaturze ok. 100°C. Można zatem założyć, że skład chemiczny skały był stały w czasie procesu wygrzewania a obserwowane przemiany polegały głównie na przebudowie istniejących minerałów.

W próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1200°C stwierdzono występowanie piroksenów jednoskośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosality) oraz spinelu Fe - Ti. Dominującym minerałem żelaza w tym przypadku jest piroksen jednoskośny - ferrosalit.

LITERATURA

- BAKUN-CZUBAROW N., GAŁĄZKA-FRIEDMAN J., SUWALSKI J., SZPIŁA K., 1993, *Weathering of the Lower Silesian basaltoids studied by mössbauer spectroscopy*, Arch. Miner. T. XLIX, z. 2, s. 3-21
- HAFNER S. S., HUCKENHOLZ H. G., 1971, *Mössbauer Spectrum of Ferridiopside*. Phys. Sci., 233, 9
- KAPUŚCIŃSKI T., POZZI M., 1985, *Problemy wykorzystania bazaltów śląskich i odpadowych żużli hutniczych do produkcji wełny mineralne*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, T. 1, z. 3-4, s. 465-487
- KOMRAUS J. L., ADAMCZYK Z., POPIEL E. S., MALCZEWSKI D., 1996, *Identyfikation of ferruginous minerals in basalt from Kaczawa Mountains Region by mössbauer spectroscopy*, Proceedings of All-Polish Seminar on Mössbauer Spectroscopy, Lublin, s. 52-60
- STEVENS J., POLLACK H., ZHE L., STEVENS V., WHITE R., GIBSON J., 1983, *Mössbauer Handbook Mineral Data. Mössbauer Effect Data Center*, University of North Carolina, Asheville.

Komraus J. L., Adamczyk Z., Transformation of iron minerals during thermal processing of tertiary basalt from Jawor area, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 73-81, (Polish text)

The basalt from "Męcinka" deposits in the Kaczawa Mts displays porphyric texture. It's structure is chaotic and locally fluid: showing parallel set up of mineral components of the rock mass. Phanocrystals in the rock are built by olivine. The tiny rock mass is mainly composed by plagioclases, augite and olivine. Apart from these, the basalt contains also magnetite and sporadically, ilmenite, biotite and apatite. The basalt was treated thermally in the temperature range from room temperature to 1200°C. After the heat treatment the basalt samples were analysed by mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction methods in room temperature. It has been ascertained that in the temperature range below 500°C changes in composition of iron

minerals are insignificant. In the range between 500 and 1100°C there has occurred systematic transformation of iron minerals with increase in iron oxides (magnetite, hematite) and decrease in amount of iron silicates (augite, olivine). Above 1100°C the rock undergoes melting. During the process of cooling to room temperature melt crystallisation occurred. Mineral composition of the newly formed product considerably differs from the composition of primary rock in spite of insignificant loss of weight (1,6% wt.) which was mostly caused by loss of moisture at 100°C. Hence, it can be presumed that chemical composition of the rock was the same during heating and cooling phases. The sample of the rock which crystallised after melting at 1200°C contained monoclinic pyroxenes of diopside - hedenbergite series (ferrosalite) as well as Fe - Ti spinel. Predominating iron mineral in this sample is monoclinic pyroxene - ferrosalite.

ANDRZEJ KRYSZTAFKIEWICZ*, IWONA MICHALSKA*,
TEOFIL JESIONOWSKI*, MARIUSZ BOGACKI*

WYSOKO ZDYSPERGOWANE SYNTETYCZNE KRZEMIANY CYNKU - PRZYSZŁOŚCIOWE PIGMENTY EKOLOGICZNYCH FARB KRZEMIANOWYCH

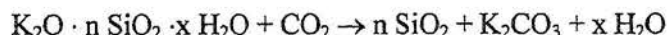
Podano optymalne parametry procesu strącania krzemianu cynku o dużym stopniu dyspersji z roztworu metakrzemianu sodu, z użyciem soli cynkowych. Wykonano podstawową analizę fizykochemiczną uzyskanych krzemianów, dokonano optymalizacji procesu strącania oraz przeprowadzono testy na ustalenie przedziału wielkości cząstek oraz morfologii powierzchni cząstek krzemianów. Zaproponowano zastosowanie ich jako białych pigmentów do produkcji farb oraz jako zamiennik krzemionki i aktywatorów ZnO w mieszankach gumowych.

Słowa kluczowe: krzemian cynku, pigmenty, farby krzemianowe, dyspersja

WPROWADZENIE

Pigmentami nazywa się rozdrobnione barwiące substancje nieorganiczne i organiczne nierozpuszczalne w wodzie, olejach, żywicach i rozpuszczalnikach organicznych. Pigmenty stanowią, obok spoiwa, podstawowy składnik materiałów powłokowych (farb, emalii, szpachlówek itp.). Pełnią one w powłoce kilka bardzo istotnych zadań. Nadają jej barwę, właściwości krycia, podwyższają odporność na promieniowanie ultrafioletowe i zawilgocenie oraz właściwości ochronne. Spoiwo skleja i nadaje farbie odpowiednią trwałość i adhezję do podłoża, rozpuszczalniki i rozcieńczalniki nadają jej odpowiednią płynność.

Wśród farb mineralnych największą trwałością charakteryzują się farby, w których spoiwem jest potasowe szkło wodne – roztwór wodny krzemianu potasu. Naniesiony cienką warstwą roztwór krzemianu potasu reaguje z dwutlenkiem węgla z powietrza:



* Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 60-965 Poznań, e-mail: Iwona.Michalska@fct.put.poznan.pl

Krzemionka tworzy sieć przestrzenną, będącą jednocześnie spoiwem farby. Szkło wodne, tworząc struktury wiążące o znacznej porowatości, zapewniając dobrą przepuszczalność pary wodnej przez powłokę, gwarantuje zadawalające związanie pigmentów z podłożem. Jest to typowy sposób otrzymywania farb krzemianowych dwuskładnikowych.

Pigmenty stanowią dużą i różnorodną grupę materiałów. Ze względu na charakter substancji można wyodrębnić pigmenty stanowiące:

- substancje jednorodne, składające się z tego samego rodzaju cząstek barwiących;
- mieszaniny, otrzymywane chemicznie przez osadzanie substancji barwiącej na odpowiednim wypełniaczu lub otrzymane mechanicznie przez zmieszanie intensywnie barwiącego pigmentu z wypełniaczem (Wolski Z. 1972, Karaszewicz P. 1998, Erfurth 1998).

Białe pigmenty są nie tylko używane do uzyskiwania czystego białego pokrycia, ale także używane do redukcji wielu kolorów lub dawania mocy w systemach pokrywających. W zależności od stosunku białego do kolorowego pigmentu można uzyskiwać różne odcienie pigmentów. Biały pigment powinien posiadać najwyższą możliwą moc rozpraszania i niską absorpcję światła w zakresie widzialnym. Moc rozpraszania jest nie tylko zależna od współczynnika załamania, ale również od wielkości cząstek pigmentu.

Rozkład wielkości cząstek (ziaren) oraz stopień dyspersji pigmentu ma silny wpływ na własności połysku powłoki, jako że są one związane z chropowatością warstwy malowanej. Im lepszy stopień dyspersji i mniejsze cząstki tym pigment wykazuje lepsze własności powłoki malowanej (Bayer - artykuł sponsorowany 1997).

Istotnym zagadnieniem w produkcji wyrobów gumowych jest wytworzenie wieloskładnikowego układu mieszanki gumowej, którego zniszczenie wymagałoby dużego nakładu pracy. Właściwości takiej mieszanki zależą m.in. od natury kauczuku, warunków sporządzania mieszanki oraz rodzaju wprowadzanych składników – głównie napełniaczy i aktywatorów.

Do niedawna wyłącznie stosowanym napełniaczem mieszanek gumowych była sadza. Jej wzmacniające działanie zależy nie tylko od jej właściwości, ale również od budowy ośrodka elastomerowego. Sadze zabarwiają wyroby gumowe na czarno, a ponadto do ich produkcji zużywa się wiele cennych surowców petrochemicznych. Z tych względów coraz większe znaczenie w produkcji gumy mają ostatnio krzemionki i krzemiany otrzymane syntetycznie i pochodzenia naturalnego. (Zaborski M., 1993, Domka L., 1997). Wśród napełniaczy krzemianowych duże zastosowanie może mieć syntetyczny krzemian cynku. W mieszance gumowej działa on jako aktywny napełniacz i środek sieciujący. Stosując ten napełniacz, można wyeliminować ze składu mieszanek gumowych biel cynkową oraz częściowo, a nawet całkowicie sadzę (Krysztafkiewicz A., 1986).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substratami do otrzymania krzemianu cynku ($x \text{ ZnO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$) były: siarczan cynku oraz roztwory metakrzemianu sodu. Roztwór metakrzemianu sodu charakteryzował się następującymi parametrami:

% SiO_2 - 27,18; % Na_2O - 8,5; gęstość - 1,39 g/cm^3 ; moduł - 3,3.

Metodyka badań

Pierwszy etap pracy obejmował opracowanie metodyki otrzymywania krzemianów w procesie strącania, a więc ustalenie jego optymalnych parametrów:

- kierunek strącania: do roztworu soli dodaje się roztwór metakrzemianu sodu
- temperatura prowadzenia procesu strącania
- użyto roztworu metakrzemianu sodu o module 3,3
- stężenie SiO_2 w układzie
- szybkość dozowania
- zawartość czynnika koagulującego.

Na otrzymanie wysoko zdyspergowanych krzemianów cynku wpływ ma bardzo wiele parametrów, aby uzyskać jak najlepsze pigmenty przeprowadzono eksperyment mający na celu optymalizację procesu strącania. Zastosowano metodę gradientową lub inaczej zwaną planem Boxa-Wilsona.

Następnie zbadano podstawowe własności fizykochemiczne strąconych krzemianów, takie jak: gęstość nasypowa i usadowa, chłonność wody, ftalanu dibutyli i oleju parafinowego. Przeprowadzono również badania krzemianów techniką mikroskopii prześwietleniowej. Badania zostały przeprowadzone na mikroskopie elektronowym typu JEM 1200 EX2 produkcji japońskiej. Miały one na celu uzyskanie informacji o dyspersji, morfologii ziaren, budowie poszczególnych cząstek i charakterze aglomeracji krzemianów.

Potencjał elektrokinetyczny oraz przedział wielkości cząstek wyznaczono na aparacie Zeta Plus firmy Brookhaven Instruments Co. (USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wstępne badania nad reakcją strącania wysoko zdyspergowanych krzemianów cynku pozwoliły ustalić warunki tego procesu. Istotną rolę odgrywa temperatura prowadzenia procesu, szybkość dozowania czynnika strącającego oraz stężenie roztworu soli cynku. W pierwszej fazie badań zastosowano plan optymalizacji eksperymentalnej Boxa-Wilsona.

Eksperymenty wykonane zgodnie z tym planem pozwoliły na określenie kierunków zmian warunków prowadzenia procesu strącania (temperatura, szybkość dozowania czynnika strącającego, czyli przepływ, stężenie roztworu soli cynku), w efekcie wyznaczono obszar zmian dla tych czynników, dla których istotne parametry fizykochemiczne określają wartości: gęstości nasypowej, chłonności wody, chłonności oleju parafinowego. W drugim etapie badań przeprowadzono eksperyment weryfikujący uzyskane poprzednio wyniki. Na etapie tym wykorzystano plan kompozycyjny z punktami gwiazdnymi następujących zależności matematycznych wiążących parametry fizykochemiczne z warunkami procesu strącania.

$$D_N = 89,338 - 7,484 \cdot t + 4,766 \cdot p - 32,374 \cdot c + 10,943 \cdot (t)^2 + 7,555 \cdot (p)^2 + 12,622 \cdot (c)^2$$

$$H_W = 321,89 + 14,061 \cdot t - 6,74 \cdot p + 48,341 \cdot c - 17,776 \cdot (t)^2 - 17,776 \cdot (p)^2 - 17,776 \cdot (c)^2$$

$$H_O = 693,944 + 26,46 \cdot t - 20,889 \cdot p + 108,33 \cdot c - 44,7616 \cdot (t)^2 - 49,034 \cdot (p)^2 - 53,452 \cdot (c)^2$$

gdzie: D_N – gęstość nasypowa, H_W – chłonność wody, H_O – chłonność oleju parafinowego, t , p , c – są standaryzowanymi wartościami: temperatury, przepływu, i stężenia.

Proponowane modele matematyczne wykorzystują standaryzowane wartości temperatury, przepływu i stężenia wyrażone ogólnym wzorem:

$$x_{stand.} = \frac{x - x_0}{\Delta x}$$

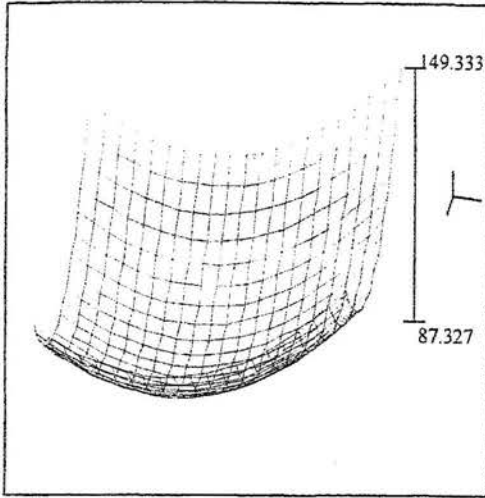
gdzie: X – rzeczywista wartość temp., przepływu lub stężenia (czynnik) X_0 – środek przedziału zmian danego czynnika ΔX – przedziału zmian.

Taka koncepcja podyktowana została tym, że wartości bezwzględne poszczególnych czynników różnią się dość znacznie. Zastosowanie tych wartości nie pozwoliłyby na przeprowadzenie optymalizacji procesu strącania.

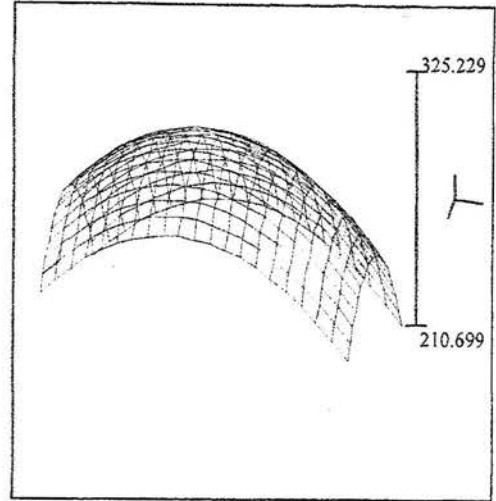
Pigment powinien charakteryzować się niską wartością gęstości nasypowej, równie niską wartością chłonności wody, natomiast wysoką wartością chłonności oleju parafinowego.

Powyższe rysunki ilustrują przebieg wartości dla poszczególnych parametrów fizykochemicznych i tym samym wyznaczają optymalne parametry procesu strącania. Na rysunku 1 pokazano przekrój dla gęstości nasypowej, gdzie temperatura zmienia się w przedziale 35-65°C, przepływ czynnika strącającego w przedziale 4,2-7,6cm³/min i stałym stężeniu 5%. Rysunek 2 ilustruje przekrój dla chłonności wody, gdzie temperatura zmienia się w przedziale 35-65°C, przepływ czynnika strącającego w przedziale 4,2-7,6cm³/min., a stężenie soli cynku wynosi 5%. Rysunek 3 przedstawia przekrój dla chłonności oleju parafinowego, gdzie temperatura jest stała i wynosi 55°C natomiast przepływ czynnika strącającego jest w przedziale 4,2-7,6cm³/min., stężenie soli cynku w przedziale 2,5-5,6%. Ustalono, że najlepsze

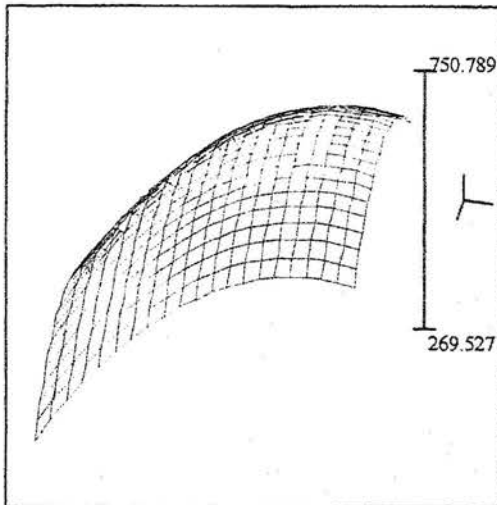
parametry uzyskano w następujących warunkach: temperatura procesu strącania 600°C, szybkość dozowania czynnika strącającego (przepływ) 5,6cm³/min, stężenie soli cynku 5%.



Rys. 1. Przekrój dla gęstości nasypowej
Fig. 1. Profile of bulk density



Rys. 2. Przekrój dla chłonności wody
Fig. 2. Profile of water absorbing capacity



Rys. 3. Przekrój dla chłonności oleju
Fig. 3. Profile of oil absorbing capacity

Do badań mikroskopowych, wyznaczania wartości potencjału zeta oraz przedziału wielkości cząstek wytypowano, na podstawie optymalizacji procesu metodą gradientową, pięć próbek strąconych krzemianów cynku. W tabeli 1 podano

charakterystykę fizykochemiczną wybranych krzemianów uzyskanych w wybranych warunkach prowadzenia procesu strącania.

Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne strąconych krzemianów cynku

Tab. 1. Physicochemical properties of zinc - silicates

Nr próbki	Warunki procesu strącania			Parametry fizykochemiczne krzemianów cynku				
	Temp [°C]	Przepływ [ml/min]	Stęż [%]	D_N [g/dm ³]	H_w [g/100g]	H_o [g/100g]	Średnia wielkość cząstek (aglomeratów) [nm]	Potencjał elektrokinetyczny [mV]
A	60	5,6	5	78,7	400	700	857,9	-46,26
B	40	3,8	5	74,7	350	700	790,2	-42,51
C	80	10	7,5	116	275	550	697,0	-43,46
D	20	10	7,5	130	200	500	761,9	-51,34
E	50	4,7	4	95	350	650	744,8	-47,41

Jak wynika z tabeli 1 próbki A i B odznaczają się najniższymi wartościami gęstości nasypowej (D_N) oraz najwyższymi wartościami chłonności oleju parafinowego (H_o).

Otrzymane wartości potencjału zeta (pod względem wartości bezwzględnych) są wartościami średnimi i dlatego krzemiany cynku odznaczają się średnią trwałością dyspersji. Jest to korzystna sytuacja, ponieważ taką dyspersję woda-stały krzemian cynku daje się stosunkowo łatwo rozdzielić podczas filtrowania. Przeciętnie potencjał zeta znajduje się w zakresie od (-43) do (-51) mV.

Na rysunkach 4-8 przedstawiono wykresy obrazujące przedział wielkości cząstek strąconych krzemianów cynku.

Na wykresach przedstawiających rozkład wielkości agregatów i aglomeratów cząstek strąconych krzemianów cynku osie zostały opisane w języku angielskim ze względu na bezpośredni import danych z urządzenia pomiarowego.

Odpowiednio intensywność $G(d)$ oznacza intensywność dla odpowiedniego zakresu przedziału wielkości cząstek, d (nm) - średnica cząstek. Wielkość $C(d)$ jest dystrybucją rozkładu gęstości cząstek, agregatów lub aglomeratów.

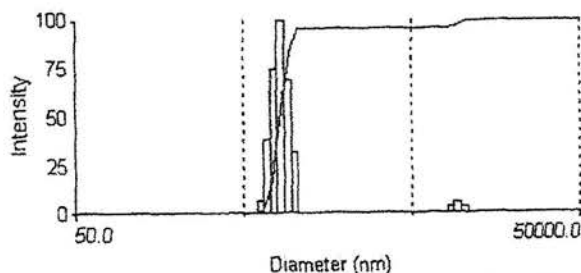
W przypadku próbek A i B na krzywych rozkładu wielkości cząstek obserwuje się bardzo dużą jednorodność uzyskanych aglomeratów cząstek. Próbki te charakteryzują się najniższymi wartościami gęstości nasypowej oraz najwyższymi wartościami chłonności oleju parafinowego. Dla próbki B obserwuje się obecność pierwotnych aglomeratów cząstek w dwóch zakresach. Intensywny w granicach 550-725nm oraz znacznie mniej intensywny w zakresie 2350-2990nm. W przypadku próbki A występuje jeden intensywny zakres wielkości cząstek (670-980nm) stanowiący aglomeraty pierwotne. Występuje również bardzo mało intensywny zakres

aglomeratów (8300-10000nm) stanowiący aglomeraty wtórne, czyli agregaty cząstek. Pozostałe trzy próbki odznaczają się już mniejszą jednorodnością w zakresie występowania aglomeratów pierwotnych. Obserwuje się wyraźne dwa zakresy intensywności rozkładu cząstek stanowiących aglomeraty (np. próbka C posiada dwa intensywne pasma aglomeratów pierwotnych w zakresach: intensywniejsze 515-600nm, drugie słabsze w zakresie 1150-1350nm). Dla tych próbek zaobserwowano znacznie wyższe wartości gęstości nasypowych i obniżenie wartości chłonności oleju parafinowego.

Przeprowadzone badania mikroskopowe dają potwierdzenie interpretacji badań rozkładu wielkości cząstek, a również w pełni korelują z przedstawionymi właściwościami fizykochemicznymi.

WNIOSKI

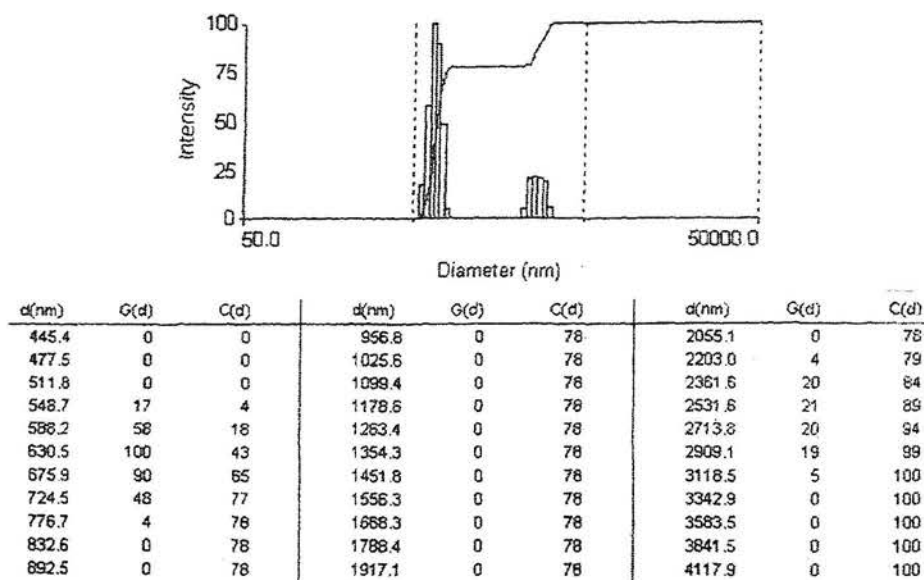
Otrzymano wysoko zdyspergowane krzemiany cynku o założonych parametrach fizykochemicznych tj. niskiej gęstości nasypowej 74g/dm^3 oraz wysokiej wartości chłonności oleju parafinowego 700g/100g . W skali laboratoryjnej krzemiany cynku o najkorzystniejszych parametrach uzyskano w następujących warunkach: temperatura strącania 60°C , szybkość dozowania czynnika strącającego (przepływu) $5,6\text{cm}^3/\text{min}$, stężenie roztworu soli cynku 5%.



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
509.4	0	0	1417.5	0	97	3944.2	0	97
559.1	0	0	1555.7	0	97	4326.8	0	97
613.6	6	2	1707.4	0	97	4750.8	0	97
673.4	38	13	1873.9	0	97	5214.0	0	97
739.1	75	36	2056.5	0	97	5722.4	0	97
811.2	100	66	2257.1	0	97	6280.3	0	97
890.2	69	87	2477.1	0	97	6892.6	0	97
977.0	32	97	2718.6	0	97	7564.7	0	97
1072.3	0	97	2983.7	0	97	8302.2	3	98
1176.8	0	97	3274.6	0	97	9111.6	5	99
1291.6	0	97	3593.9	0	97	10000.0	3	100

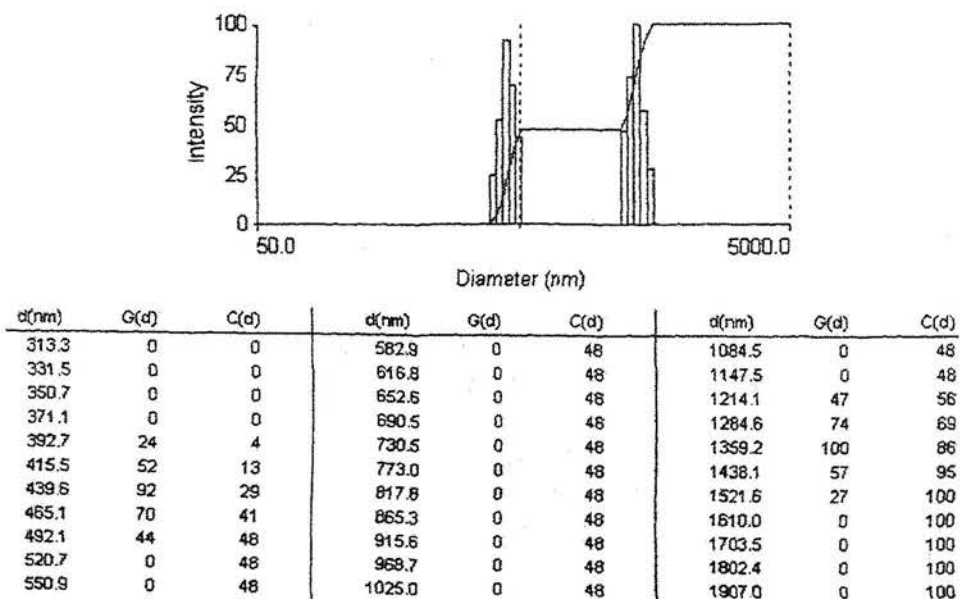
Rys. 4. Przedział wielkości cząstek - próbka A

Fig. 4. Particle size distribution - sample A



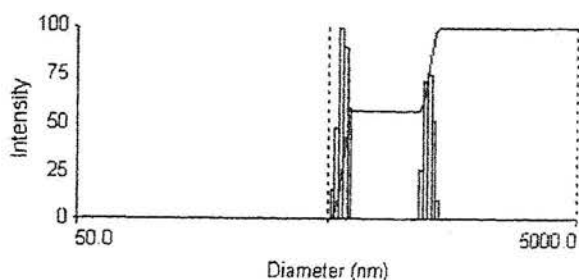
Rys. 5. Przedział wielkości cząstek - próbka B

Fig. 5. Particle size distribution - sample B



Rys. 6. Przedział wielkości cząstek - próbka C

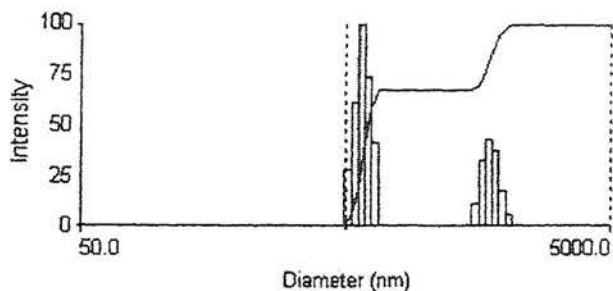
Fig. 6. Particle size distribution - sample C



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
463.1	0	0	694.1	0	57	1040.3	0	57
480.4	0	0	720.1	0	57	1079.3	0	57
498.4	0	0	747.1	0	57	1119.7	0	57
517.1	15	3	775.1	0	57	1161.7	25	62
536.5	48	12	804.1	0	57	1205.2	73	75
556.6	100	30	834.2	0	57	1250.4	78	89
577.5	90	46	865.5	0	57	1297.2	52	98
599.1	58	57	897.9	0	57	1345.8	8	100
621.6	0	57	931.6	0	57	1396.2	0	100
644.8	0	57	966.5	0	57	1448.6	0	100
669.0	0	57	1002.7	0	57	1502.8	0	100

Rys. 7. Przedział wielkości cząstek - próbka D

Fig. 7. Particle size distribution - sample D



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
402.7	0	0	759.3	0	68	1431.6	0	68
426.6	0	0	804.3	0	68	1516.5	11	70
451.9	0	0	852.0	0	68	1606.5	32	77
478.7	0	0	902.6	0	68	1701.9	43	87
507.1	27	6	956.2	0	68	1802.9	37	95
537.2	61	20	1012.9	0	68	1909.9	17	99
569.1	100	42	1073.0	0	68	2023.2	5	100
602.9	74	58	1136.7	0	68	2143.3	0	100
638.7	41	68	1204.2	0	68	2270.5	0	100
676.6	0	68	1275.7	0	68	2405.2	0	100
716.7	0	68	1351.4	0	68	2548.0	0	100

Rys.8. Przedział wielkości cząstek - próbka E

Fig. 8. Particle size distribution - sample E

Badania wykonano częściowo w ramach badań statutowych DS. 32/268/99
Teofil Jesionowski jest laureatem Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej 1999.

LITERATURA

- WOLSKI Z., 1972, *Roboty malarskie w budownictwie- poradnik*, rozdział – „Materiały”
- KARASZKIEWICZ P., 1998, *Farba farbie nierówna*, *Renowacje*, nr 3, str.8-16.
- ERFURTH U., 1998, *Farby na bazie żywic silikonowych – mity i rzeczywistość*, *Renowacje*, Nr 3, str. 17-23
- BAYER, LEVERKUSEN – artykuł sponsorowany, 1997, *White is the key to colour*, *Paint& Ink International* – Page 16-23, March/April
- ZABORSKI M., ŚLUSARSKI L., VIDAL A., 1993, *Wpływ budowy ośrodka elastomerowego na aktywność napełniaczy*, *Polimery – tworzywa wielocząsteczkowe*, 38, 114
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., GULIŃSKI J., 1997, *Krzemionki i krzemiany modyfikowane krajowymi silanowymi związkami proadhezyjnymi – napełniacze poliuretanów i PCW*, *Przemysł Chemiczny*, 76, 96
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986, *Krzemian cynkowy – efektywny napełniacz kauczuków*, *Przemysł Chemiczny*, 65, 677

Krysztafkiewicz A., Michalska I., Jesionowski T., Bogacki M., Highly dispersed synthetic zinc silicates – future pigment for ecological silicate paints, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 83-92, (Polish text)

The optimum parameters of highly dispersed zinc silicate precipitation process using sodium (meta)silicates and the optimization of precipitation were studied. Particle size distribution and the morphology of silicates particle surface were tested. Moreover, we proposed to apply zinc silicate as white pigment for paint production and as replacement for silica and ZnO activator in rubber components.

ADAM LATAŁA*, TERESA KRZYŚKO-LUPICKA*, TERESA FARBISZEWSKA*

METODA OGRANICZANIA MIKROLOGICZNEJ KOROZJI KSIĘGOZBIORÓW

Celem przeprowadzonych badań była ocena zanieczyszczeń mikologicznych książek, a także opracowanie taniej i skutecznej metody ograniczenia biologicznej korozji księgozbiorów znajdujących się w Bibliotece Głównej Uniwersytetu Opolskiego, która uległa zalaniu w czasie powodzi w 1997 roku. W zalanych księgozbiorach stwierdzano postępującą biokorozję wywołaną głównie grzybami z rodzajów: *Aspergillus*, *Trichotecium*, *Mucor*, *Cladosporium*, *Rhizopus* i *Penicillium*. Do odkażania książek wykorzystano grzybobójcze działanie dwutlenku siarki. Jak wynika z badań, już dwugodzinne działanie SO_2 powodowało 98% redukcję ogólnej liczby grzybów na 1cm^2 wewnętrznych stron książek, a po 24 godzinach oddziaływania SO_2 nastąpiło całkowite ich zniszczenie. Po rocznym przechowywaniu odgrzybionych książek nie stwierdzono wtórnego pojawienia się biokorozji.

Słowa kluczowe: dezynfekcja, biokorozja, księgozbiór, mikologia

WPROWADZENIE

Lipcowa powódź 1997 roku spowodowała znaczne straty w Bibliotece Głównej Uniwersytetu Opolskiego. Całkowitemu zalaniu uległy magazyny biblioteczne wraz z księgozbiorami znajdującymi się na dwóch najniższych kondygnacjach. Wysoki poziom wody w tych pomieszczeniach utrzymywał się przez dwa tygodnie.

Wiosną 1998 roku stwierdzono szybko postępującą biokorozję wysuszonych po zalaniu księgozbiorów w wyniku intensywnego namnażania grzybów. W związku z wysokim kosztem odgrzybiania w komorach liofilizacyjnych, opracowano znacznie tańszą i skuteczną metodę odkażania księgozbiorów, przy użyciu SO_2 uzyskanego ze spalenia siarki krystalicznej.

Wstępnie przeprowadzano ocenę mikologiczną wybranych egzemplarzy z księgozbiorów, a następnie zastosowano opracowany proces odkażania. Po jego zakończeniu skuteczność dezynfekcji oceniono mikrobiologicznie.

* Uniwersytet Opolski, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska, 45-036 Opole

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały

Badaniom mikologicznym poddano 50 książek wybranych z 1000 egzemplarzy zalanych a następnie wstępnie wysuszonych i przechowywanych w niezagrzybionym, suchym pomieszczeniu.

Metody

Analizę mikologiczną książek wykonano metodą wymazów z okładek i wewnętrznych stron książek. Z każdej książki wykonano 2 wymazy z okładek i 3 wymazy z wewnętrznych stron (Pismo Min. Rol. i Gosp. Żywn., 1981). Następnie przeprowadzono analizę ilościową podając uśrednioną ogólną liczbę grzybów (OLG) w przeliczeniu na 1 cm² okładek i wewnętrznych stron książek oraz analizę jakościową polegającą na określeniu rodzaju występujących grzybów (Fassatiova 1983; Hoog and Guarro 1995).

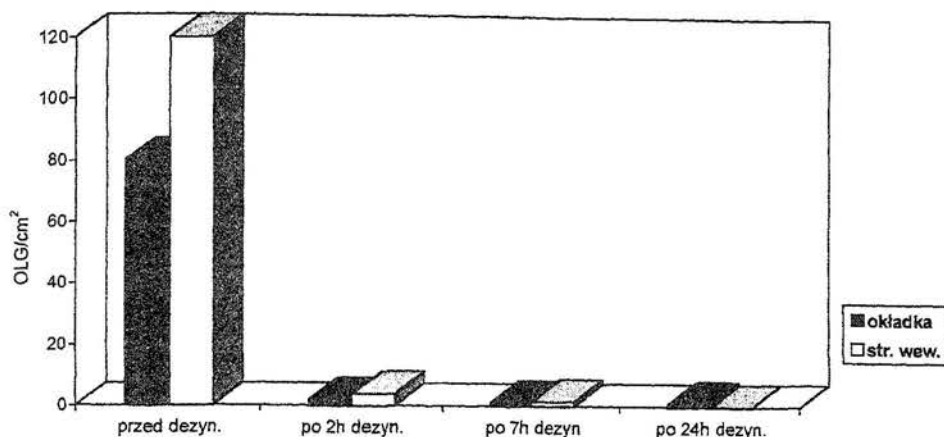
Badania przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował dezynfekcję 10 rozłożonych książek przeprowadzoną w warunkach laboratoryjnych w szczelnym naczyniu szklanym pojemności 0,2m³ przy użyciu SO₂ (Krówczyński 1968) w stężeniu 10g/m³ w czasie 2, 7 i 24 godzin. Dwutlenek siarki otrzymywano każdorazowo spalając siarkę krystaliczną (1,0 g S/0,2 m³). Do badań wybrano książki o najwyższym stopniu zagrzybienia.

Drugi etap badań wykonano w większej skali - dezynfekując 1000 rozłożonych książek i przeprowadzono go w jednym z niezalanych pomieszczeń biblioteki o kubaturze 60m³. Stężenie SO₂ w pomieszczeniu wynosiło 10g/m³, a dwutlenek siarki otrzymano spalając 300g siarki krystalicznej. Ocenę mikologiczną 40 losowo wybranych książek przeprowadzono przed rozpoczęciem dezynfekcji (kontrola) i po 48 godzinach. Po zakończeniu procesu badane książki złożono w suchym niezalonym pomieszczeniu i po 10 miesiącach poddano powtórnej ocenie.

W obydwu wariantach dezynfekcji po jej zakończeniu sprawdzano odczyn kartek badanych książek.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki ilościowej analizy grzybów występujący zarówno na okładkach jak i wewnętrznych stronach badanych książek poddanych odkażaniu w warunkach laboratoryjnych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Ogólna liczba grzybów na powierzchni 1cm^2 książek przed i po dezynfekcji w warunkach laboratoryjnych

Fig. 1. The total number of fungi per 1cm^2 of book surface before and after disinfection in laboratory conditions

Uzyskane wyniki wskazują na wyraźny efekt hamowania biokorozji książek już po 2 godzinach dezynfekcji przeprowadzonej SO_2 . Natomiast 24 godzinne odkażanie doprowadziło do 99,9% redukcji zagrzybienia.

Analizę jakościową badanych książek przed i po dezynfekcji prezentuje tabela 1.

Z badanych książek przed dezynfekcją izolowano grzyby stanowiące potencjalne zagrożenie dla użytkowników książek, należące do pogromady *Zygomycotina* i *Deuteromycotina* (tab. 1.). W grupie tej występowały chorobotwórcze, silnie pyłące szczepy z rodzaju *Aspergillus* mogące wywoływać m. in. aspergillozę (grzybicę kropidlakową) dotyczącą zarówno układu oddechowego jak i skóry. Natomiast grzyby z rodzajów *Mucor* i *Rhizopus* mogą wywoływać grzybice układowe (mukormykozy) lub zakażać skórę i tkanki podskórne. Do zakażenia pozostałymi wyizolowanymi grzybami może dojść głównie w wyniku uszkodzeń skóry (Zaremba 1997; Hoog and Guarro 1995).

Po 2 i 7 godzinnej dezynfekcji izolowano tylko pojedyncze kolonie grzybów z rodzaju *Penicillium*, które w takiej ilości nie powinny stanowić istotnego zagrożenia dla zdrowia. Analiza rys. 1 i tab. 1 dowodzi, że 2 godzinny okres dezynfekcji praktycznie hamuje biokorozję mikologiczną książek.

Bez względu na czas dezynfekcji odczyn kartek książek utrzymywał się na poziomie pH 6,7-7,1.

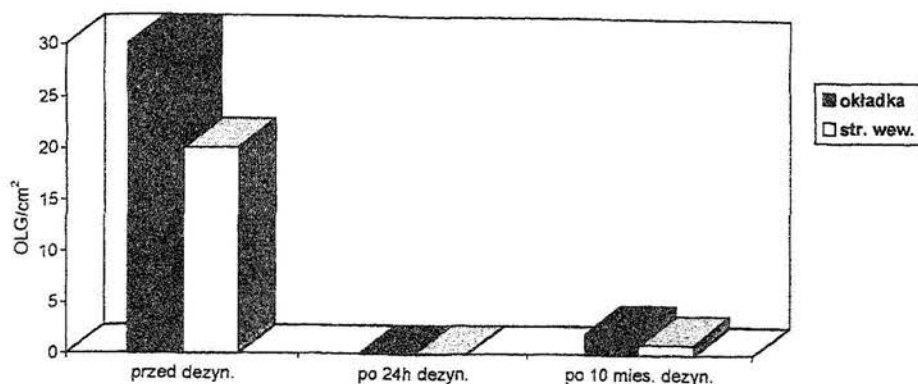
Wyniki ilościowej analizy grzybów występujących przed i po dezynfekcji na 40 losowo wybranych książkach przedstawiono na rys. 2.

Tab. 1. Rodzaje grzybów izolowanych z książek przed i po dezynfekcji SO₂ w warunkach laboratoryjnych

Tab. 1. Fungi isolated from books before and after disinfection under laboratory conditions

Skład jakościowy grzybów							
Przed dezynfekcją		po 2h dezynfekcji		po 7h dezynfekcji		po 24h dezynfekcji	
Oktładka	strony wewnętrzne	okładka	strony wewnętrzne	okładka	strony wewnętrzne	okładka	strony wewnętrzne
Penicillium sp.	Aspergillus niger	Penicillium sp.	Penicillium sp.	Penicillium sp.	Penicillium sp.	Penicillium sp.	
Aspergillus sp.	Aspergillus sp.						
Penicillium notatum	Penicillium sp.						
Penicillium sp.1	Cladosporium sp.						
Penicillium sp.2	Trichotecium sp.						
Penicillium sp.3	Gliocladium sp.						
Gliocladium sp.	Acremonium sp.						
Trichotecium sp.							
Chryzosporium sp.							
Mucor sp.							
Rhizopus sp.							
Scopulariopsis sp.							
Aeurobasidium sp.							

Wskazują one na całkowite zahamowanie rozwoju grzybów po 48h dezynfekcji. Przechowywanie książek w suchym i przewiewnym pomieszczeniu bibliotecznym przez 10 miesięcy tylko nieznacznie pogorszyło czystość mikologiczną książek; stwierdzono tam jedynie obecność pojedynczych kolonii grzybów. Analizę jakościową zdiagnozowanych grzybów przed i po odkażaniu przedstawiono w tab. 2.



Rys. 2. Ogólna liczba grzybów na powierzchni 1cm² książek przed i po dezynfekcji w pomieszczeniach bibliotecznych

Fig. 2. The total number of fungi per 1cm² of book surface before and after disinfection in the library

Tab. 2. Rodzaj grzybów izolowanych z książek przed i po dezynfekcji w pomieszczeniach bibliotecznych

Tab. 2. The genera of fungi isolated from books before and after disinfection in the library

Skład jakościowy grzybów					
Przed dezynfekcją		po 48 h dezynfekcji		po 10 miesiącach dezynfekcji	
Okładka	strony wewnętrzne	okładka	Strony wewnętrzne	okładka	strony wewnętrzne
Aspergillus niger	Aspergillus niger			Penicillium sp.	Penicillium sp.
Aspergillus sp.	Penicillium notatum				
Penicillium sp.	Penicillium sp.				
Chrysosporium sp.					

Z przeprowadzonych badań wynika, że odkażanie dwutlenkiem siarki zanieczyszczonych mikologicznie książek doprowadziło po 24-48 godzinach do prawie 100 % redukcji grzybów. Po około 10 miesiącach przetrzymywania tak zdezynfekowanych książek stwierdzono jedynie obecność na nich pojedynczych kolonii grzybów strzępkowych z rodzaju *Penicillium*, co mogło być wynikiem ich wtórnego zanieczyszczenia grzybami.

Prowadzony proces odkażania nie wpłynął negatywnie na jakość książek - nie stwierdzono bowiem jakichkolwiek oznak ich zniszczenia. Można zatem przyjąć, że dwutlenek siarki w opisanym stężeniu jest dobrym środkiem do przeprowadzania odkażania zagrzybionych książek. Z uwagi jednak na fakt, że SO₂ należy do substancji toksycznych dla człowieka (Vad. Lek. Ogól., 1990), dlatego w czasie prowadzenia

dezyfekcji w pomieszczeniu należy zachować szczególną ostrożność, a przed wejściem do pomieszczenia dokładnie je przewietrzyć. Należy również zwrócić uwagę aby nie znajdowały się tam przedmioty mogące ulegać korozji elektrochemicznej.

LITERATURA

- FASSATIVA O., 1983, *Grzyby mikroskopowe w mikrobiologii technicznej*, WN-T, W-wa.
- HOOG G. S., GUARRO J., 1995, *Atlas of clinical fungi, Centraalbureau voor Schimmelcultures*, Universitat Rovira i Virgili.
- KRÓWCZYŃSKI L., 1968, *Technologia leków parenteralnych*, PZWL W-wa.
- PISMO MIN. ROL. i GOSP. ŻYWN., 1981, *Badania mikrobiologiczne czystości urządzeń, sprzętu, rąk pracowników oraz powietrza w Zakładach Przetwórczych Środków Spożywczych Pochodzenia Zwierzęcego*, W-wa.
- VADEMECUM LEKARZA OGÓLNEGO, pod red. Bruhla W., Brzozowskiego R., 1990, W-wa.
- ZAREMBA M. L., BOROWSKI J., 1997, *Mikrobiologia lekarska*, Wyd. Lek. PZWL W-wa.

Latała A., Krzyśko-Łupicka T., Farbiszewska T., The metod of reducing mycological corrosion in book collections, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 93-98, (Polish text)

The aim of the study was to assess mycological corrosion of book as well as to work out a cheap and efficient method of the biological corrosion of the books gathered in the Main Library of the Opole University. The library was flooded during the flood in 1997. Advanced corrosion was ascertained in the collections of the flooded books. The corrosion was caused by fungi of these genera: *Aspergillus*, *Trichotecium*, *Mucor*, *Cladosporium*, *Rhizopus* and *Penicillium*. The fungicidal capacity of sulphur dioxide was used for decontamination. As the study has proved, only two-hour action of SO₂ caused a 98% reduction of the total number of fungi per 1 cm² of the inside pages of the books. Within a 24-hour period complete destruction of the fungi was achieved. No recurrence of biological corrosion was ascertained after one-year-period of storage of the decontaminated books.

ANDRZEJ ŁUSZCZKIEWICZ*, ANTONI MUSZER**

ZŁOTO ZE ZŁOŻA KRUSZYW NATURALNYCH RAKOWICE KOŁO LWÓWKA ŚLĄSKIEGO

W pracy badano właściwości mineralogiczne ziarn złota rodzimego, wydzielonych z drobnoziarnistych odpadów z płukania żwirów i piasków w zwirowni Rakowice koło Lwówka Śląskiego na Dolnym Śląsku. Materiał rozszypiskowy przerabiany w tym zakładzie związany jest z osadami czwartorzędowymi doliny rzeki Bóbr. Odpady z płukania kruszyw poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym wydzielając koncentrat minerałów ciężkich, który doczyszczano w urządzeniu „makropanner”, wydzielając koncentrat złota. Stwierdzono, że w badanym materiale obecne są trzy rodzaje ziarn złota różniące się własnościami optycznymi i zawartością srebra oraz elektrom. Fakty te świadczą o złożonym pochodzeniu materiału rozszypiskowego a dla części ziarn złota, o krótkiej drodze ich transportu od skał macierzystych do miejsca zdeponowania.

WSTĘP

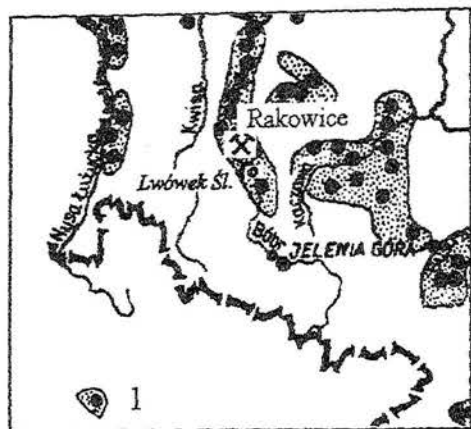
Zwirownia w rejonie Rakowic Wielkich koło Lwówka Śląskiego należy do największych kopalń kruszyw naturalnych w Polsce. Znajduje się ona na rozpoznanym i udokumentowanym obszarze doliny rzeki Bóbr, pomiędzy Olszną i Lwówkiem Śląskim (mapa rys. 1). Układ wydobywczo-przeróbczy tej kopalni obejmuje typowe, powszechnie stosowane w świecie, w zwirowniach o wielkiej wydajności, rozwiązania. Na rys. 2 pokazano ogólny schemat takiego układu. Materiał wydobywany metodą podwodną kierowany jest do zakładu przeróbczego, gdzie poddawany jest klasyfikacji ziarnowej, z której otrzymuje się handlowe sortymenty żwirów i piasków płukanych oraz drobnoziarnisty odpad kierowany do osadnika mułów (stawu osadowego).

Złoże eksploatowane w Rakowicach należy do holocenijskich złóż osadowych związanych ze środkowym biegiem Bobru i składa się z typowych osadów żwirowych i żwirowo-piaszczystych o niskim punkcie piaskowym, wahającym się od 30 do 40 % zawartości klas ziarnowych 0-2.5 mm (Siliwończuk 1974). Materiał skalny

* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Zakład Przeróbki Kopalni i Odpadów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: andrew@ig.pwr.wroc.pl

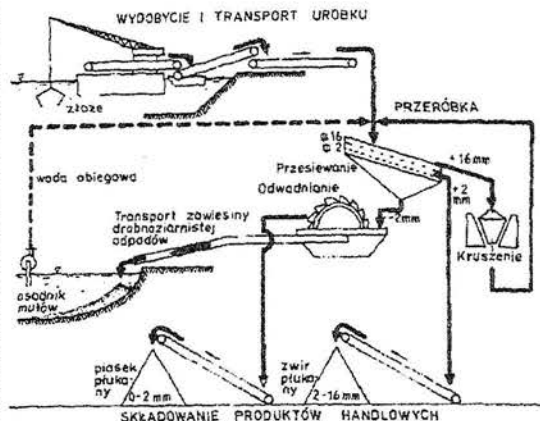
** Uniwersytet Wrocłowski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii i Dokumentowania Złóż, Pl. Maxa Borna 9, 50-204 Wrocław, e-mail: amus@ing.uni.wroc.pl

wchodzący w skład kruszywa, według Grocholskiego i Milewicz (1958), pochodzi w głównej mierze ze skał sudeckich a w pewnej części zanieczyszczony jest materiałem skandynawskim.



Rys. 1. Fragment mapy występowania kruszywa naturalnego w południowo-zachodniej Polsce (wg Siliwończuka 1974). 1 – złoża udokumentowane

Fig. 1. Location of gravel deposits in SW Poland and Bobr valley after Siliwończuk (1974)



Rys. 2. Schemat typowego układu technologicznego kopalni i zakładu przerobczego kruszywa naturalnego (żwirowni)

Fig. 2. Typical flow-sheet of sand and gravel operations

Przedmiotem rozważań tej pracy jest materiał z osadnika mułowy odpadowych zrzucanych z zakładu płukania żwirów w Rakowicach. Materiał ten był przedmiotem wcześniejszych badań mających na celu ocenę składu zawartych w nim minerałów ciężkich (Łuszczkiewicz 1988 i 1990). Badania te obejmowały między innymi próby wzbogacania grawitacyjnego, w trakcie których wydzielono jako jeden z produktów koncentrat wzbogacony w złoto. Opis właściwości mineralogiczno-chemicznych tego złota jest celem niniejszej pracy.

Obecność złota w dolinie Bobru w okolicach Lwówka Śląskiego opisuje Grodzicki (1972). Autor ten uważa, że omawiany rejon odgrywał dominującą rolę w historii wydobycia złota na Dolnym Śląsku. Stwierdza on także, że tamtejsze piaski i żwiry złotonosne są prawdopodobnie związane genetycznie z blokiem karkonosko-izerskim (Grodzicki 1979) oraz podaje za Schumacherem (1924), że w obszarze na północ od Lwówka Śląskiego, zawartości złota w żwirach wahają się w granicach 0.1-0.2 g/Mg (1g/Mg=1ppm) osiągając maksymalne wartości dochodzące do 15 g/Mg. Obecność złota w osadach doliny rzeki Bóbr potwierdza Wojciechowski (1993a), szacując jednak przeciętne zawartości złota w osadach żwirowo-piaszczystych z tego obszaru na 20 do 60 mg/m³ materiału, co przy założeniu, że masa 1m³ mieszanki żwirowo-piaszczystej wynosi 1,6 Mg, daje zawartość od 0.01 do 0.04 g/Mg. Są to

zatem wartości o rząd mniejsze od tych, które podawał Grodzicki. W innych pracach Wojciechowskiego (1993b,1994), sygnalizowana jest obecność złota w odpadach z płukania żwirów w zakładzie przeróbki kruszyw naturalnych w Rakowicach. Autor ten podał, że w materiale złożowym przeciętna zawartość złota wynosi 20 mg/Mg a odpadach z płukania żwirów w zakładzie przeróbczym, zawartość tego metalu wynosi 7.7 mg/m³. Ta ostatnia wartość, przy założeniu, że masa 1m³ piasku wynosi 1.6 Mg, odpowiada zawartości 0.005 g/Mg. Oszacowane na tej podstawie zasoby złota w zgromadzonych już w osadniku odpadach, autor ten określił na 16 kg a w całym złożu na około 226 do 376 kg.

MATERIAŁY, METODYKA I APARATURA

Materiałem do badań był piasek pobrany w wielu punktach plaży osadnika, w którym gromadzone są drobnoziarniste odpady powstające w trakcie odmywania żwiru i piasku budowlanego, wydobywanego ze złoża w Rakowicach. Próbkę pobierano w kilkunastu miejscach plaży od powierzchni do głębokości około 0.4 m, w siatce około 15x15 m, symetrycznie (na lewo i prawo) do końcówki rurociągu wylelowego odpadów. W stosowanej w zakładzie przeróbczym w Rakowicach technologii, badany materiał (w postaci zawiesiny), jako przelew z kubełkowego odwadniacza piasku handlowego, odprowadzany jest do osadnika rurociągiem zrzutowym (jak na rys. 2). Materiał ten składa się głównie z drobnoziarnistego piasku kwarcowego oraz ilów i zawiera przeciętnie około 60-70% ziarn mniejszych od 0.5 mm.

Pobrany materiał w ilości około 100 kg przesiano przez sito o średnicy oczek 0.5 mm i wydzieloną klasę ziarnową >0.5 mm, zawierającą głównie okruchy skalne odrzucono. Materiał <0.5 mm poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na laboratoryjnym stole koncentracyjnym typu Wilfley produkcji brytyjskiej firmy Denver. Stół koncentracyjny wyposażony był w blat tzw. szlamowy o powierzchni 0.7 m². Wydzielony w trakcie tej operacji koncentrat grawitacyjny poddano na tym samym urządzeniu powtórnemu wzbogacaniu (operacjom czyszczącym z zawrotami półproduktów), w trakcie którego wydzielono koncentrat minerałów ciężkich (KMC) wzbogacony w złoto (Łuszczkiewicz 1999). Koncentrat ten poddano dalszej separacji grawitacyjnej w laboratoryjnym urządzeniu „Macropanner” produkcji brytyjskiej firmy Chas. W. Cook & Sons Ltd. W tym mechanicznym urządzeniu możliwy jest precyzyjny rozdział minerałów według ich gęstości w płytkim strumieniu wody. Otrzymano w ten sposób niemal monomineralny koncentrat złota (KMZ). Produkty końcowe wzbogacania na stole koncentracyjnym, poddano analizom chemicznym z oznaczeniem głównych składników i złota. Złoto oznaczano w Laboratorium Zakładu Doświadczalnego KGHM Polska Miedź S.A. metodą ICP. Koncentratu złota (KMZ) nie analizowano chemicznie natomiast badano go mikroskopowo.

Z próbek obu wydzielonych koncentratów (KMC i KMZ) wykonano preparaty polerowane do badań mikroskopowych. Polerowanie przeprowadzono na standardowych podkładach DP-Dur, DP-Mol i DP-Nap firmy „Struers”, przy zastosowaniu odpowiednich past diamentowych o określonej granulacji dla podkładów polerujących. Etap końcowy polerowania wykonano na podkładach OP-Chem, z zastosowaniem zawiesiny OP-U Suspension, przeznaczonej do finalnego polerowania metali oraz minerałów rudnych. Próbkę koncentratów poddano kompleksowym badaniom makroskopowym i mikroskopowym, tj. pod mikroskopem stereoskopowym (SMZ-2B firmy Nikon) oraz mikroskopem do światła odbitego i przechodzącego (Optiphot 2-Pol firmy Nikon). Badania składu pierwiastkowego minerałów kruszczowych oraz skałotwórczych wykonano na mikroskopie skaningowym SEM-515 zaopatrzonym w przystawkę do analizy widma rentgenowskiego i program EDAX. Badania te przeprowadzono w Instytucie Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

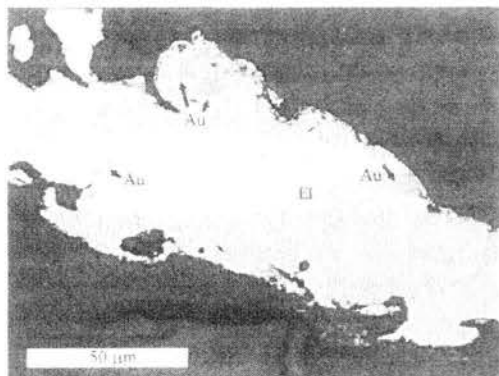
Wydzielony na stole koncentracyjnym koncentrat minerałów ciężkich (KMC), według oznaczeń chemicznych zawierał 24 g/Mg złota. Natomiast ocena mikroskopowa koncentratu KMZ wykazała, że ponad 90% jego składu objętościowego stanowiły ziarna i blaszki minerałów złota (złoto rodzime, elektrum). Chemicznie oznaczona zawartość złota w koncentracie KMC po uwzględnieniu bilansu masowego odsiewania klasy ziarnowej >0.5 mm i bilansu wzbogacania, daje ilości złota w strumieniu odpadów z płukania żwirów, kilkadziesiąt razy wyższe niż te, które oszacował Wojciechowski (1993b i 1994). Tak poważne rozbieżności w ocenach są zapewne wynikiem różnych metod określania zawartości złota. Do określania zawartości złota w materiale okruszonym, Wojciechowski posługuje się metodą panwiową, która swym subiektywnym i orientacyjnym charakterem jest nieporównywalnie mniej dokładna od stosowanej w niniejszej pracy dokładnej i obiektywnej metody wzbogacania na stole koncentracyjnym oraz analityki chemicznej umożliwiającej pełne i jednoznaczne zbilansowanie rozdzielanych składników. Określone przez autorów tej pracy zawartości złota w badanym materiale bardziej korelują z cytowanymi wcześniej, danymi Grodzickiego. Szacowane przez Wojciechowskiego (1993b) zawartości złota na 7.7 mg/m^3 drobnoziarnistych odpadów z płukania żwirów w Rakowicach, oraz na 20 mg/m^3 materiału złożowego, są ze sobą sprzeczne z założeniami. Jest bowiem oczywiste, że proces płukania żwirów i piasków jest także procesem wzbogacania złota, które musi koncentrować się właśnie w odpadach z płukania, a zatem jego zawartość powinna być wyższa w odpadach i niższa w materiale złożowym. Zawartość złota $7.7 \text{ mg/m}^3 = 0.005 \text{ ppm}$ i odpowiada, według Polańskiego (1988), klarkowi złota w skorupie ziemskiej.

W badanych koncentratkach występują ziarna minerałów, charakterystycznych dla złóż typu rozsypaniskowego. Głównym składnikiem koncentratu minerałów ciężkich (KMC) jest magnetyt, tytanomagnetyt i ilmenit. Ponadto w opisywanym koncentracie stwierdzono obecność ziarn kasyterytu, cyrkonu, monacytu, niobitu, scheelitu, oliwinów, hematytu, martytu, piryty, goethytu, trzech faz złota rodzimego oraz elektrumu.

Wszystkie ziarna minerałów ciężkich obecnych w koncentracie wykazują ślady obtoczenia kryształów. Tlenki żelaza i tytanu (magnetyt, tytanomagnetyt, ilmenit) występują w formie kryształów lub hipautomorficznych ziarn często wykazujących struktury powstałe z rozpadu roztworów stałych. Hematyt rzadko obserwowany jest w postaci osobnych hipauto- i ksenomorficznych ziarn. Najczęściej tworzy struktury siatkowe z magnetytem lub emulsyjno-soczewkowe z ilmenitem. Pozostałe minerały ciężkie najczęściej występują w formie kryształów o zaokrąglonych krawędziach. Piryty występuje jedynie w formie reliktyw w goethycie. Wielkość pseudomorfoz goethytu po sześciu pirytowych nie przekracza 0.3 mm średnicy.

Minerały złota, tj. złoto rodzime i elektrum, charakteryzują się podobnymi rozmiarami. Obydwa kruszce najczęściej tworzą blaszki o rozmiarach nie przekraczających 0.6 mm długości i szerokości oraz grubości maksymalnie do 0.1 mm. Ponadto spotykane są także drobne ziarna o nieforemnych kształtach nie przekraczających 0.3 mm średnicy. Większość z nich ma zaokrąglone brzegi oraz liczne zatoki i drobne szczelinki.

W koncentracie złota (KMZ) stwierdzono obecność trzech rodzajów ziarn i blaszek złota rodzimego, różniące się zdolnością refleksyjną, barwą w świetle odbitym oraz zawartością Ag. Ponadto niektóre fazy złota występują wspólnie w obrębie jednego ziarna np. drobne ziarna złota rodzimego w blaszce elektrumu co pokazano na fotografii na rys. 3.



Rys. 3. Nieforemna blaszka elektrumu (AuAg) z drobnymi ziarnami złota rodzimego. Światło odbite, bez analizatora. El- elektrum, Au- złoto rodzime

Fig. 3. Fine native gold (Au)(see arrows) locked in a electrum particle (El) selected form gravity concentrate

Poszczególne fazy złota różnią się barwą obserwowaną w świetle odbitym. Złoto rodzime charakteryzuje się barwą intensywnie żółtą, żółtą z odcieniem różowym oraz biało-żółtą. Analiza zawartości pierwiastków wykazała, że pierwszy typ złota zawiera około 8% wagowych Ag, natomiast drugi zawiera nie więcej niż 0.5% wagowych Ag.

Trzecia faza złota, charakteryzująca się barwą białozółtą, zawiera około 30% wagowych Ag.

Natomiast elektrum spotykane jest zarówno w formie oddzielnych blaszek jak również w postaci powłok na złocie rodzimym. W niektórych ziarnach obserwuje się palczaste ząębienie się elektrum ze złotem rodzimym. Zawartość Ag w ziarnach i blaszkach elektrum waha się od 43 do 50% wagowych.

Opisane właściwości wydzielonych ziaren złota mogą dostarczyć pewnych informacji o jego pochodzeniu. Według Polańskiego (1988), złoto aluwialne zawiera mniej srebra niż złoto z pierwotnych złóż macierzystych. Im dłuższa była droga transportu, uwolnionych w trakcie wietrzenia skał macierzystych, ziarn złota, w czasie którego zwykle dochodzi do samooczyszczania się złota z domieszek, zwłaszcza srebra, tym mniej tego srebra jest w nim zawarte. Obecność w badanym materiale ziarn zarówno elektrum jak i ziarn silnie zubożonych w srebro świadczyć może o zróżnicowanym pochodzeniu złota z Rakowic, a generalnie, dla części jego ziarn, dowodzić może niezbyt długiej drogi ich transportu. Podobne zjawisko występowania obwódok wzbogacenia w złoto wskazujące na samooczyszczanie się części ziarn złota rodzimego w osadach aluwialnych Kaczawy, z rejonu Złotoryji, stwierdzili Banaś i inni (1985). W cytowanej pracy autorzy potwierdzili także fakt braku objawów wylugowania srebra w ziarnach złota okruszowego z Wądroża Wielkiego, których źródłem (skałami macierzystymi) są miejscowe żyły kwarcowe i kwarcowo-pyrytowe przecinające formacje granitognejsów i łupków metamorficznych.

PODSUMOWANIE

Stwierdzone przez autorów zawartości złota w badanym materiale korelują z cytowanymi danymi Grodzickiego (1972). Oszacowane zawartości złota na podstawie bilansów operacji odsiewania i wzbogacania materiału pobranego z powierzchniowych warstw osadnika odpadów po pękaniu kruszyw w Rakowicach mogą sugerować, że w zgromadzonych odpadach ilości tego metalu są wielokrotnie większe niż oszacowane na poziomie 0.005 ppm przez Wojciechowskiego (1993a, 1993b i 1994).

Według Grodzickiego (1979) piaski i żwiry złotonośne okolic Lwówka są genetycznie związane z blokiem karkonosko-izerskim, a ich obecność w żwirach plejstocenijskich i w holocenijskich osadach aluwialnych jest wynikiem rozmycia starszych, trzeciorzędowych osadów złotonośnych. Właściwości złota zauważone w tej pracy, pogląd ten, w odniesieniu do złota, mogą czynić dyskusyjnym.

Obecność różnych faz mineralnych złota, różniących się zarówno barwą w świetle odbitym, jak również zawartością Ag, może świadczyć o złożonym charakterze osadu rzecznej doliny Bobru. W niektórych ziarnach złota z Rakowic obserwuje się większą zawartość Ag w środku blaszek, jak również powłoki elektrum na złocie rodzimym. To pierwsze według Polańskiego (1988), wskazuje na samooczyszczenie

się złota, co ma na ogół miejsce w trakcie długiego transportu wodnego. Jednakże obecność w badanym materiale ziarn elektrum nie wykazujących objawów wyługowania srebra może świadczyć o krótkim ich transporcie. Należy więc przyjąć, że ziarna złota mają różną genezę i mogą pochodzić z różnych źródeł. Minerale złota (złoto rodzime, elektrum) stwierdzone w Rakowicach mogą pochodzić zarówno z obszaru zlewni Bobru jak i z osadów fluwioglacjalnych lub preglacjalnych ostatnich zlodowaceń, na co może wskazywać materiał skandynawski stwierdzony w żwirach z Rakowic przez Grocholskiego i Milewicza (1958).

LITERATURA

- BANAŚ J., GRODZICKI A., SALAMON W., 1985, *Mineralogic-geochemical characterization of detrital native gold from the vicinity of Zlotoryja and Wadroze Wielkie, Lower Silesia, SW Poland*, Mineralogia Polonica, vol. 16, No. 1, 97-114.
- GROCHOLSKI A., MILEWICZ J., 1958, *Morfologia i rozwój doliny Bobru między Lwówkiem Śląskim a Bolesławcem*, Instytut Geologiczny, Biuletyn nr 129, Z badań geologicznych na Dolnym Śląsku. t. IV, 111-147.
- GRODZICKI A., 1972, *Petrografia i mineralogia piasków złotoносnych Dolnego Śląska*, Geologia Sudetica, vol. IV, 233-291.
- GRODZICKI A., 1979, *Złoto*. W: Surowce mineralne Dolnego Śląska, Praca zbiorowa pod red. K. Dziedzica, S. Kozłowskiego, A. Majerowicza. i L. Sawickiego, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, PAN, Wrocław, 165-173.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1988, *Odpady z płukania żwirów jako znaczące źródło minerałów ciężkich*. Mat. Symp. Optymalizacja Wykorzystania Surowców Mineralnych w Procesach Przeróbki i Przetwórstwa. Centrum Podst. Probl. Gosp. Sur. Mineral. i Energią, PAN, Kraków, 154-165.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1990, *Minerały ciężkie w żwirach i piaskach eksploatowanych na Dolnym Śląsku*. Fyzykochemiczne Problemy Mineralurgii, 23, 27-39.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1999, *Minerały ciężkie ze złóż Rakowice na Dolnym Śląsku*. Artykuł przygotowany do druku.
- POLANSKI A., 1988, *Geochemia i surowce mineralne*, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 349-354.
- SCHUMACHER F., 1924, *Die Goldvorkommen der Gegend von Löwenberg in Niederschlesien*, Zeitschrift für prakt. Geologie, No. 32, 6-11. Cytat z pracy: Grodzicki A., 1972
- SILIWOŃCZUK Z., 1974, *Atlas litologiczno-surowcowy Polski. I: Surowce okruchowe, 3. Kruszywa naturalne*, Warszawa
- WOJCIECHOWSKI A., 1993a, *Okruchowe złóża złota w dorzeczu środkowego Bobru*. Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego, Nr 49 (1), Wydawn. Państw. Inst. Geolog., Warszawa, 13-14

- WOJCIECHOWSKI A., 1993b, *Uboczne pozyskiwanie złota okruchowego ze złoża kruszywa naturalnego Rakowice*, Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego, Nr 49 (1), Wydawn. Państw. Inst. Geolog., Warszawa, 21-22
- WOJCIECHOWSKI A., 1994, *Rozpoznanie i dokumentowanie zasobów złota w osadnikach szlamów arsenowych i odpadów poeksploatacyjnych kopalń kruszywa naturalnego*, *Górnictwo Odkrywkowe*, vol. XXXVI, Nr 6, 99-111.

Łuszczkiewicz A., Muszer A., Gold from Rakowice placer deposit near Lwówek Śląski, SW Poland, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 99-106, (Polish text)

Mineralogical property of placer gold present in tailings of sand and gravel operations in the Rakowice Plant (next to Lwówek Śląski, SW Poland) was investigated. The placer material treated in this plant is mined at a Quaternary alluvial deposit of the Bobr river valley. The tailings, produced during sand and gravel sieving and washing, form fine sandy slurry and are directed to a settling pond. A sample of the tailings was upgraded by tabling to produce concentrate of heavy minerals. It was found that heavy minerals from the tailings consist chiefly of magnetite, ilmenite, titanomagnetite, hematite as well as small amount of zircon, monazite, niobite, and gold. The concentrate was separated by panning using "Macropanner" device to recover a gold concentrate. The presence of electrum grains and three kind of gold particles having differential optical characteristics and silver content were noticed in the concentrate. It points to a complex origin of the placer material and rather short way of transportation of most of gold grains from the matrix rock to the deposition place.

M. MLYNARCZUK*

SOME REMARKS ON THE APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS AND IMAGE PROCESSING FOR THE DESCRIPTION OF THE GEOMETRICAL STRUCTURES OF ROCKS

The paper presents results the aim of which was to examine the possibility of applying the methods of image analysis and mathematical morphology to petrography and rock mechanics. These methods have not found so far greater application to the microscopic analysis of rocks, chiefly due to the variety of rock structures. On the other hand, their application may enable considerable improvement of the conducted geometrical measurements of rock structures. The study discusses the results obtained due to the operation of algorithms of automatic analysis for 3 rocks: granite (from Strzelin), dolomite (from Rędziny) and sandstone (from Lipka and Radlin). In order to evaluate the correctness of the automatic methods, the obtained results have been compared with the results obtained in a standard (non-automatic) analysis. The obtained results allow to state that in the case of the examined rocks the author has proposed fairly correct method of image analysis of rock structures based on the image analysis and mathematical morphology transformations.

INTRODUCTION

Microscopic image analysis supplies much information on the mineral composition of rocks, which is helpful and sometimes just indispensable in problems concerning, for example, the classification origin of rock. However, the qualitative and descriptive microscopic observations of rock are often of higher value when they are accompanied by numerical information. Such information can be obtained by the application of stereological methods. In order to determine the stereological parameters of rock structures, many measurement methods are used, out of which the most important are the methods of point and linear analysis. These methods, when applied to a non-automatic measurements, are time consuming and toilsome for the observer. For this reason, in the stereological investigations there are used, on an increasing scale, the instruments for automatic analysis. This refers in particular to metallurgical, biological and medical investigations, as well as those connected with

* Strata Mechanics Research Institute, Polish Academy of Sciences, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków, Poland, e-mail: mlynar@img-pan.krakow.pl

material engineering. Unfortunately, the automatized microscopic observations have not found as yet wider application to geology and rock mechanics. This is attributed, first of all, to the great diversity and changeability of the microscopic rock structures.

The paper presents the results of investigations the aim of which was the recognition of the possibilities of the application of the methods of automatic image analysis to the determination of the stereological parameters of selected rock structures. It has been admitted that the application of these methods to petrographic investigations will enable their worked improvement as well as the elimination of all problems connected with the fatigue of the observer.

It has been admitted that the proposed measuring methods should be as universal as possible and should not be limited to the analysis of single image. For this reason the aim of the study was to create such algorithms which could be used, without changes, for the analysis of a great number of images or even series of thin or thick sections. This task is fairly difficult to realize, especially in reference to the analysis of such complicated and varied structures as the structures of rocks, i.e. structures for which a correct segmentation even of individual images sometimes produces great problems.

The presented paper concentrates on the presentation of the obtained results for 3 rock: granite (from Strzelin), dolomite (from Rędziny) and sandstone (from Lipka and Radlin). On account of the limited volume of the paper the modes of creating and detailed presentation of the applied algorithms are not be discussed here. The respective description can be found in the study by Młynarczuk (1998). Similarly, the basis for the image analysis and mathematical morphology can be found in a monograph study by Gonzalez (1987) and by Serra (1982).

ACCURACY OF MEASUREMENT

One of the basic problems, which should be solved, concerned the mode of determining the accuracy of the conducted automatic measurements. It can be admitted that in the computer image processing the main source of error is to be found at the stage of segmentation, i.e. automatic identification of the objects which are interest for the observer (e.g. particular grains). The measurement itself of the geometrical parameters of the already segmented objects does not contain any essential errors. For this reason, in order to assess the errors of an automatic measurement, we must assess the error of segmentation, i.e. the error of the transformation of an image into image. It is an extremely difficult task. In the present study we have decided that in order to determine the error of automatic measurement, the analysed structure will be measured also by means the standard, non-automatic measurement methods (stereological point and linear analysis). The aim of such measurements was the determination of the same geometrical parameters as the obtained in the automatic analysis. As the error of the automatic measurement it has

been decided to treat the difference between the results obtained in the standard non-automatic analysis and the results obtained in the tested automatic analysis.

ANALYSIS OF THIN SECTIONS OF GRANITE FROM STRZELIN

The aim of the analysis of thin sections of granite from Strzelin was the determination of the volume fraction of biotite. It has been established that the analysis of single photographs of the analysed field (Fig 1a) does not provide information sufficient for correct segmentation. This is connected with the fact that biotite as a pleochroic mineral is characterized by variation of colour during the rotation of the specimen in relation to the polarizer. For this reason some plate of biotite, hardly noticeable at one position of the polarizer, become visible at the other positions. Basing on this property, it has been decided that each time 3 images of the same field registered at different positions of the polarizer will be subjected to analysis. It has been admitted that in such a case, each mineral of biotite will be at least on one image distinctly darker than the mineral surrounding it. Next, an artificial image was created (Fig 1a) defined as the minimum of three input images. The image, on which all the plates of biotite are visible, was subjected to the future processing (Młynarczuk, 1998), the result of which was a binary image, on which the biotite minerals were represented (Fig 1b). The binary image was the starting point to carry out the automatic measurements.

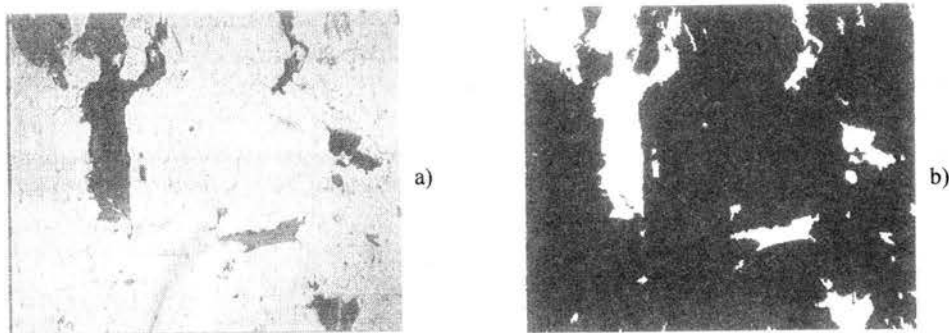


Fig. 1. Artificial image of granite (a), the final result of the image processing (b)

Rys. 1. Sztuczny obraz granitu (a), końcowy rezultat przetwarzania obrazu (b)

In order to carry out the automatic measurements of the volume fraction of biotite in granite, there have been registered 25 fields uniformly distributed on the analysed thin sections. Each field was registered at 3 different positions of the polarizer. Next, by means of the created algorithm, a fully automatic analysis was carried out. The results of such an analysis (for 3 different thin sections of granite) are presented in

Table 1. In order to verify the automatic method there have been carried out non-automatic measurements of the volume fraction, utilising the stereological point analysis. The results of the analysis are listed in Table 1.

Tab. 1. Lists of the results of the determination of the volume fraction of biotite from an analysis of 3 thin sections

Tab. 1. Rezultaty wyznaczania ułamka objętościowego biotyty z analizy 3 szlifów cienkich granitu

Denotation of the specimen	V_V from non-automatic analysis	V_V from automatic analysis	Difference $V_{V[2]} - V_{V[3]}$	Deviation % $(V_{V[2]} - V_{V[3]}) / V_{V[2]}$
1	3	2	4	5
G 5.1	$0,100 \pm 0,006$	0,099	0,001	1,0
G 7.1	$0,051 \pm 0,005$	0,050	0,001	1,9
G 1.1	$0,042 \pm 0,004$	0,040	0,002	4,8

From Table 1 it can be concluded that a fully automatic algorithm of the analysis of plates of biotite from Strzelin has been created. The basis for the success was the utilisation of number of images for analysis of the same field. This allowed to make use of the biotite property named pleochroizm, and resulted in correct segmentation of the biotite plates. The results referring to the volume fraction V_V of biotite in granite, obtained in automatic analysis, deviate on the average by about 3% from the results obtained in non-automatic analysis. It should be noted that these results are within the errors of non-automatic measurements. As a result of the application of the method of automatic measurements it was possible to shorten the time required for the analysis of the entire thin section from about 8 hours (stereological point analysis) to about 50 minutes (automatic analysis). It should be noted that most time during the automatic analysis, about 45 minutes, is absorbed by the registration of images into the computer memory. It is connected with the speed of the table that carries thin sections, and if necessary, this time may be distinctly shortened.

ANALYSIS OF THIN SECTION OF DOLOMITE FROM RĘDZINY

In the described investigations dolomite was treated as a monomineral rock, i.e. rock comprised in 100% of dolomite grains. The aim of the analysis was to identify the grain shape, which was reduced to the detection of the grain boundaries. Information about the route of the boundaries of grains was obtained directly on the basis of their colour, or indirectly, on the basis of the difference in shape or colour of the neighbouring grains. A negative feature of the dolomite structure is the occurrence of cracks on the dolomite grains. As the result of the above measurements, it was expected to obtain the mean length of the grain chord, the distribution of the chords of grains and the value of the specific surface.

Basing of the experience resulting from the analysis of the thin sections of granite, the author decided not to use single image in the investigations. It has been decided that black and white images do not provide enough information to carry out correct segmentation and, consequently, it has been decided to analyse colour photographs. It has been observed that additional information on the route of the grain boundaries can be obtained thanks to a change in the angle of the position of the polarizers. In the microscope of the author's disposal it was possible to change this angle between 90° and 0° . Figure 2 shows 2 images of the same field registered at different angles of the position of the polarizers. In these images a change in the contrast of the grains as the result of the applied operation is visible. It has been decided that for each field there will be registered 9 images of different angles of the position of the polarizers.

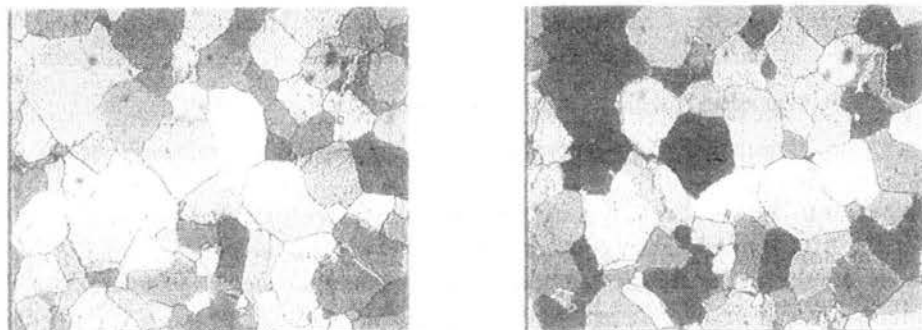


Fig. 2. Two images of the same field registered in two difference angle of position of the polarizers

Rys. 2. Dwa obrazy tego samego pola zarejestrowane przy 2 różnych kątach położenia polaryzatorów

It was admitted that the algorithm of segmentation of the dolomite grains should be based on the watershed transformation (Beucher, 1990). The idea of the algorithm utilising this transformation consist in that the input image or several input images are transformed in such a way as to obtain two images: the image of mask (being most often the image of the morphological gradient) and the image of markers. When these two images are obtained, the watershed is used. As a result, a segmented image is obtained. In the case of the here described investigations the image of the mask was obtained relatively easily. It has been admitted that it should be based on the morphological gradients of all 3 components RGB for all 9 colour images of the same field. This gives a total of 27 component images for which the morphological gradients must be calculated. It has been admitted that the image of the mask is formed as the maximum from all 27 gradients. Obtaining a correct image of the markers was much more difficult. It has been decided that it will be the image of the minima of the mask image. This has been done in spite of the fact that as a result an oversegmented image (Fig 3a) is obtained, i.e. image on which there are definitely more objects than they are in reality. A detailed inspection of the obtained result, however, leads to the conclusion that all grain boundaries have been correctly

detected. The only defect of the result is the fact that the particular grains have been divided into smaller fragments. Thus further treatment consisted in combining the divided grains.

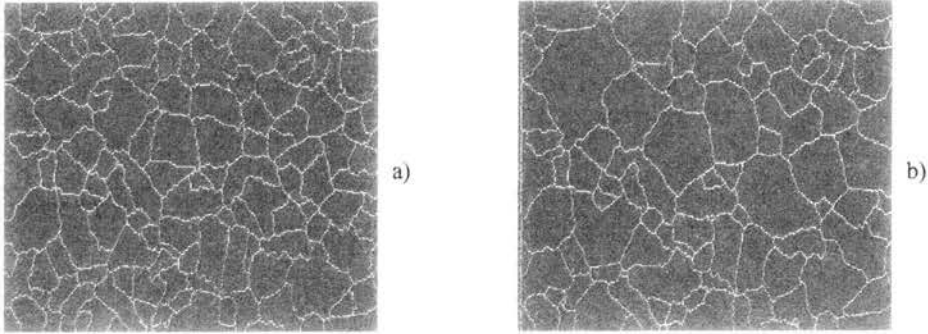


Fig. 3. Oversegmented image (a), and correctly segmented image of dolomite from Rędziny (b)

Rys. 3. Obraz przesegmentowany (a), oraz poprawnie posegmentowany obraz dolomitu z Rędzin (b)

It has been admitted that two neighbouring areas are fragments of the same grain if: 1) they have similar mean colour, 2) they demonstrate similar variation of colour when the angle of the position of the polarizers is changed, and 3) between these fragments there is no distinct gradient on the image of mask, which may indicate the existence of the grains boundary. Adopting these assumptions was resulting in obtaining a correct final result (Fig 3b).

In order to carry out automatic measurements of the mean length of the chords of dolomite grains (in the directions X and Y), 25 uniformly distributed fields over the entire analysed thin section were registered. Each field was registered at 9 different angles of the position of the polarizers. The results of analysis of 3 different thin sections of dolomite, utilising the algorithm of automatic analysis, are shown in Table 2. The table lists also the results of non-automatic analysis (stereological linear analysis), which has been carried out on the same thin sections, in order to verify the obtained results.

Verification of the automatic method by comparing its results with those obtained by a way of non-automatic analysis shows that the deviation in the determination of the mean length of the chord oscillate at a level 5% (Table 2). Also the inspection of the graphs of the chords distributions (Fig. 4) shows good agreement between the measurements of automatic and non-automatic analysis. The obtained results of the measurements of the specific surface were a little worse, as the results differed within the range 4-10% (Table 3). It is worthy to note that as a result of the automatic analysis an additional parameter – the total mean specific curvature (Bodziony, 1965) was determined (Table 3). This estimator cannot be determined by way of linear or point analysis.

Tab. 2. Lists of the results of the mean length of chords, for the analysis of 3 thin sections of dolomite

Tab. 2. Zestaw wyników średniej długości cięciw dla analizy 3 szlifów cienkich dolomitu

Thin section	Direction.	Mean length of chord from non-automatic analysis [μm]	Mean length of chord from automatic analysis [μm]	Diff. between the results: [4] - [3] [μm]	% deviation between the results: $(([4]-[3])/[4])*100\%$
1	2	3	4	5	6
D 9	Y	129.7 ± 3.40	131.50	1.80	1.4
	X	141.8 ± 4.71	134.91	- 6.89	5.1
D 4	Y	103.7 ± 3.06	113.45	9.75	8.6
	X	131.8 ± 3.97	124.86	- 6.94	5.6
D 2	Y	127.31 ± 3.48	133.76	6.45	4.8
	X	124.00 ± 3.47	130.07	6.70	5.1

Figure 4 shows the distribution of the chord lengths of a thin section D4, obtained from automatic and non automatic analysis.

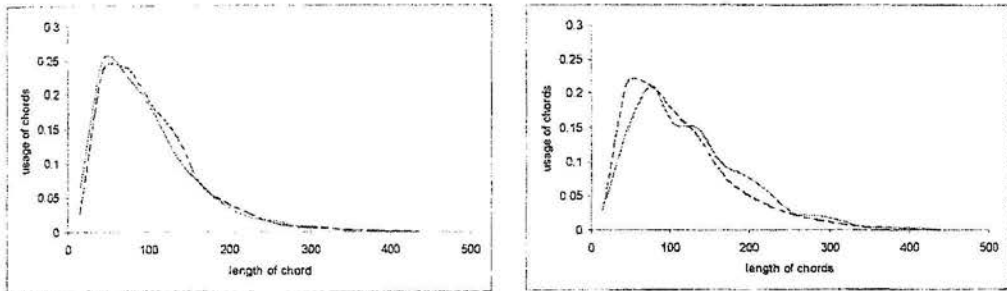


Fig. 4. Distribution of the chord length in two directions (X and Y) for automatic (dot-line) and non-automatic analysis (continuous line)

Rys. 4. Rozkład długości cięciw w 2 kierunkach (X oraz Y) dla analizy automatycznej (linia przerywana) oraz nieautomatycznej (linia ciągła)

ANALYSIS OF THIN SECTION OF SANDSTONE

From the point of view of automatic analysis the structure of sandstone was regarded as quartz and the binder. Larger, moderately uniform objects were treated as grains, while the binder represented a collection of small, irregular intrusions, filling the intergranular space. As a result of the conducted measurements it has been expected to obtain the mean length of the grains chords, distribution of the grains

chords, value of the specific surface and the volume fraction of quartz grains in the analysed sandstone.

Tab. 3. List of the results of the specific surface (S_v) and total mean specific curvature (K_v) for analysis of 3 thin sections of dolomite from Rędziny

Tab. 3. Zestaw wyników powierzchni właściwej (S_v) oraz krzywizny średniej właściwej (K_v) dla analizy 3 szlifów cienkich dolomitu z Rędziny

Thin section	S_v from non-autom. analysis [μm^{-1}]	S_v from autom. analysis [μm^{-1}]	Difference: [3] - [2] [μm^{-1}]	% deviation: $\frac{([3]-[2])}{[3]} \cdot 100\%$ [%]	K_v [μm^{-2}]
1	2	3	4	5	6
D 9	0.0298	0.0331	0,0033	9,97	0,004041
D 4	0.0347	0.0384	0,0037	9,64	0,001950
D 2	0.0319	0.0331	0,0012	3,63	0,004252

To carry out the analysis of a single field of sandstone a series of colour images registered at 5 different angles of the position of the polarizers was utilised. Thus the procedure was almost the same as in the case of the dolomite. As a result of the observation of the geometrical structure of sandstone (Fig. 5a) and changes of colours of its particular components, occurring when the angle of the position of the polarizers was changed, there have been defined some criteria enabling to distinguish the quartz grains from the binder. It has been noticed that: 1) in principal, the grains demonstrate greater variation of colour than the binder at a change of the angle of the mutual position of the polarizes, 2) in principle, the grains are characterised by grater uniformity of texture than the binder. The algorithm of automatic analysis has been elaborated on the basis of these 2 criteria. As a result of its operation a binary image such as shown in Fig 5b was obtained. In this image the quartz crystals are correctly distinguished from the binder. However, the crystals frequently contact each other, and on the binary images they are treated as one, larger object. Many attempts have been done to separate the combined objects. Best results were obtained from the algorithm based on utilisation of the watershed transformation, proposed by Beaucher, (1990). This results in a correct separation of the objects (Fig 5c).

Unfortunately, although the operation of the proposal algorithm for the separation of quartz grains was correct over more than a half of the analysed fields, it cannot be used for a fully automatic analysis of all fields. At present, work is continued to modify this algorithm or to suggest another one, which would in a fully automatic way perform the separation of the combined objects.

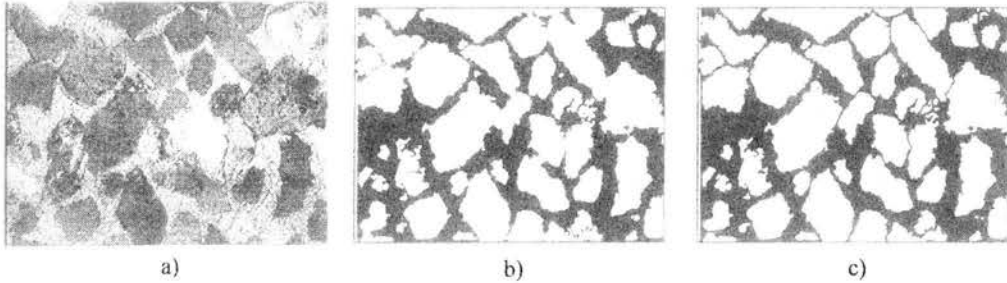


Fig. 5. Input image of sandstone (a), binary image obtained after proposed algorithm (b), segmented image obtained after separation of the objects (c)

Rys. 5. Wejściowy obraz piaskowca (a), obraz binarny otrzymany w wyniku zastosowania proponowanego algorytmu (b), obraz posegmentowany po separacji obiektów(c)

Because of the difficulties of the separation of the combined grains it was not possible to determine such geometrical parameters as the length of the grain chords, grain boundaries etc. The only stereological parameter, which could be defined, was the volume fraction of quartz in the sandstone. An automatic analysis of 2 thin sections of sandstone (from Lipka and from Radlin) was carried out. On each of the section 16 fields were registered, each at 5 different positions of the polarizers. To verify the obtained results, a non-automatic linear analysis of the same thin sections was performed. The results obtained in these two analyses are listed in Table 4.

Tab. 4. List of the measurement results of V_V for thin sections of sandstone

Tab. 4. Rezultaty pomiarów V_V dla szlifów cienkich piaskowców

Thin section	V_V from non-automatic analysis	V_V from automatic analysis	Difference $V_{V[3]} - V_{V[2]}$	% deviation $(V_{V[3]} - V_{V[2]}) / V_{V[3]}$
1	2	3	4	5
P- Lipka	0.66 ± 0.02	0.64	0.02	3.1
P- Radlin	0.60 ± 0.03	0.63	0.03	4.8

On the basis of the obtained results the conclusion can be drawn that the obtained values for the volume fraction of quartz V_V in the sandstone from Lipka and Radlin are correct. This means that it was possible to divide the pixels into those belonging to the quartz grains and those belonging to the binder.

CONCLUSIONS

To sum up the results it can be said that the methods of mathematical morphology and image analysis, which are successfully applied in such branches as metallurgy, biology, medicine, etc. can be also used to the analysis of structures of certain rocks. From the performed investigations it follows that although creating of such algorithms for petrographic purposes is connected with great difficulties, it is not a task that must end in a failure. Application of these methods will enable considerable improvement of measurements of the geometrical structure of rocks.

REFERENCES

- BEUCHER S., 1990, *Segmentation d'Images et Morphologie Mathématique*, Ph. D Thesis, Ecole des Mines de Paris,
BODZIONY J., 1965, *On Certain Indices Characterizing the Geometric structure of Rocks*, Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Vol. 8, No. 9
GONZALEZ R. C., WINTZ P., 1987, *Digital Image Processing*, Addison Wesley.
MŁYNARCZUK M., 1998, *Opis wybranych struktur skał przy użyciu metod morfologii matematycznej i analizy obrazów*, praca doktorska, IMG PAN.
SERRA J., 1982, *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press.

Młynarczuk M., Kilka uwag o zastosowaniu analizy i przetwarzania obrazów do opisu geometrycznych struktur skał, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 107-116 (w jęz. angielskim)

W pracy zaprezentowano badania mające na celu zbadanie możliwości stosowania metod analizy obrazów i morfologii matematycznej w petrografii i analizie skał. Metody te nie znalazły do tej pory większego zastosowania w analizie mikroskopowej skał, głównie ze względu różnorodność struktur skalnych. Natomiast ich wykorzystanie pozwolić może na znaczne usprawnienie prowadzonych pomiarów geometrycznych struktur skał. W pracy zaprezentowano rezultaty osiągnięte w wyniku działania algorytmów automatycznej analizy dla 3 skał: granitu (ze Strzelina), dolomitu (z Rędzin) oraz piaskowca (z Lipki i Radlina). W celu określenia poprawności metod automatycznych, osiągnięte rezultaty porównane były z rezultatami otrzymanymi z analizy standardowej (nieautomatycznej). Otrzymane rezultaty pozwalają stwierdzić, że w przypadku badanych skał udało się zaproponować w miarę poprawne metody automatycznej analizy struktur skalnych bazujące na przekształceniach analizy obrazów i morfologii matematycznej.

WŁADYSŁAWA MULAŁ^{*}, MARIA CHOJNACKA^{*}, PETER BALAŽ^{**},
DOROTA WAWRZAK^{***}

WPLYW AKTYWACJI MECHANICZNEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PIRYTU MINERALNEGO I WĘGLOWEGO

Do scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych pirytu mineralnego i węglowego po aktywacji mechanicznej wykorzystano wyniki analizy chemicznej, rentgenograficznej, skaningowej analizy mikroskopowej, mikroanalizy rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni oraz pomiarów powierzchni właściwej metodą BET. Stwierdzono, że aktywacja mechaniczna powoduje zmianę wielkości powierzchni właściwej oraz dystorsję sieci krystalicznej pirytu węglowego i mineralnego w różnym stopniu. Po 5 min. aktywacji powierzchnia właściwa pirytu węglowego wzrasta dziesięciokrotnie natomiast mineralnego tylko pięciokrotnie. Próby testujące ługowanie żelaza z obu pirytów w 2M roztworze kwasu solnego wykazały większą reaktywność pirytu węglowego niż mineralnego.

Słowa kluczowe: hydrometalurgia, aktywacja mechaniczna, piryt, ługowanie

WPROWADZENIE

Aktywacja mechaniczna polega na intensywnym mieleniu ziaren minerału do wymiarów kilku μm . W ostatniej dekadzie obserwuje się intensywny rozwój badań nad wpływem aktywacji mechanicznej na wydajność ługowania minerałów siarczkowych (Tkacova 1989; Balaž 1997).

Opublikowane wyniki dotyczą ługowania chalkopirytu (Tkacova i Balaž 1988; Maurice i Hawk 1998), sfalerytu (Balaž i Elbert 1991), siarczkowych koncentratów Cu-Pb-Zn (Tkacova i in. 1993), galeny (Balaž 1996) oraz tetrahedrytu (Balaž i in. 1995; Ficeriova i Balaž 1998). W wyżej cytowanych pracach wykazano, że wzrost wydajności ługowania minerału po aktywacji spowodowany jest zwiększeniem

^{*} Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

^{**} Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Science, Watsonowa 45, 043-53, Košice

^{***} Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200, Częstochowa

powierzchni reaktywnej minerału na skutek wzrostu powierzchni właściwej ziaren oraz na skutek modyfikacji składu i mikrostruktury ziaren. Różnice w zachowaniu się pirytów mineralnych i węglowych w procesie flotacji oraz badaniach elektrochemicznych zostały wykazane w pracach wielu autorów (Ogunsola i Osseo-Asare 1987; Caley i in. 1989; Brinceo i Chander 1988; Lekki i in. 1985).

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu aktywacji mechanicznej na właściwości fizykochemiczne pirytu mineralnego i węglowego. Badano wielkość powierzchni i jej mikrostrukturę, zawartość siarki siarczanowej i piritowej oraz ługowalność pirytów w rozcieńczonym kwasie solnym.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań stosowano piryt mineralny pochodzący z Hiszpanii oraz węglowy z KWK Jaworzno. Wyselekcjonowane okazy minerałów o wielkości kilku cm^3 po uprzednim rozdrobieniu i zmieleniu rozdzielono na klasy ziarnowe.

Aktywację mechaniczną pirytów o wymiarach ziaren poniżej $56 \mu\text{m}$ wykonano w młynie planetarnym URF-AGO-2 (Rosja) w atmosferze powietrza w Koszycach. Czas mielenia pirytów wynosił 5 i 10 min. Dla obu pirytów przed i po aktywacji mechanicznej wykonano półilościową analizę spektralną, ilościową analizę chemiczną na zawartość siarki siarczanowej i piritowej, analizę rentgenograficzną, termiczną, skaningową, mikroskopię elektronową oraz spektroskopową w podczerwieni (IR). Reakcję ługowania prowadzono w aparaturze opisanej we wcześniejszej pracy (Mulak i Wawrzak 1995). Jako czynnik ługujący stosowano rozcieńczony kwas solny. Stężenie żelaza w roztworze w czasie ługowania określono metodą absorpcji atomowej. Ponadto w roztworze końcowym po każdym ługowaniu żelazo oznaczano chromianometrycznie.

WYNIKI I DYSKUSJA

Charakterystyka pirytów przed aktywacją mechaniczną

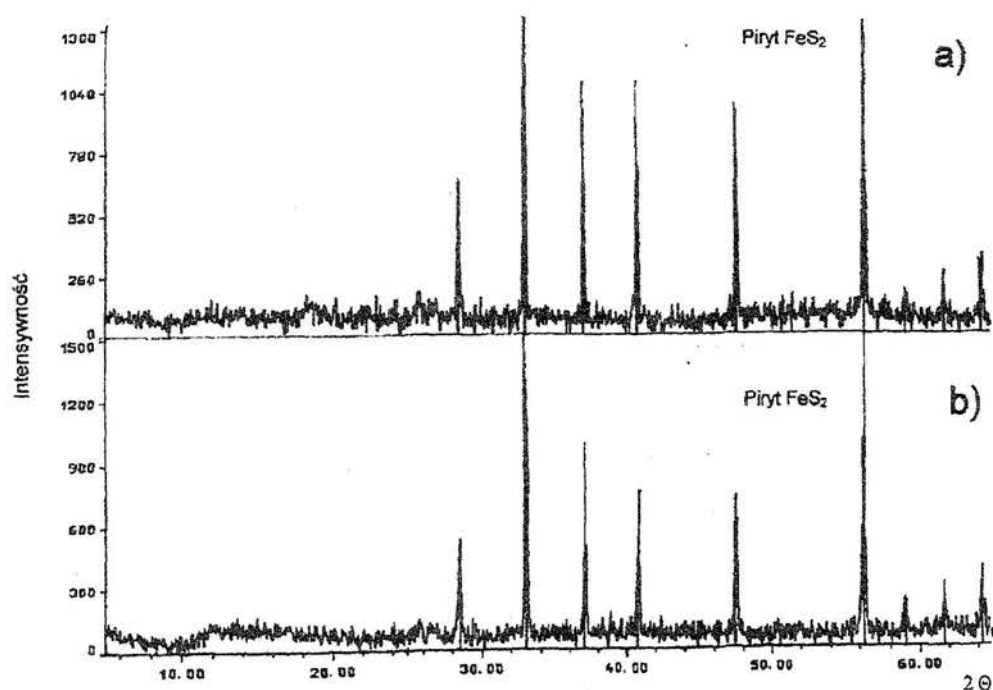
W celu oznaczenia składu jakościowego pirytów wykonano półilościową analizę spektroskopową. Wyniki analiz przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Wyniki półilościowej analizy spektralnej pirytu mineralnego i węglowego

Tab. 1. Results of semiquantitative spectral analysis of mineral and coal pyrite

Rodzaj pirytu	Zawartość, %							
	Si	Al	Mg	Pb	Cu	Ca	Ti	Zn
Mineralny	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	$10^{-3}-10^{-2}$
Węglowy	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-3}	—

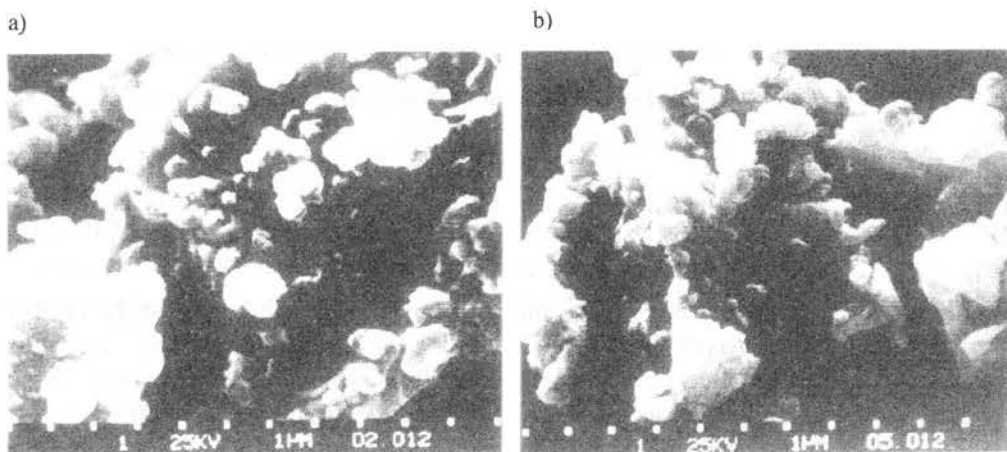
Wyniki analizy termicznej pirytu mineralnego i węglowego wykazały bardzo zbliżony przebieg krzywych TG-DTG-DTA dla obu rodzajów pirytów. Również rejestrowane całkowite ubytki masy są zbliżone; dla pirytu mineralnego ubytek masy wynosi 35,08%, natomiast dla węglowego 38,43% (przy ogrzewaniu do 860°C). Nieco większy ubytek masy, obserwowany dla pirytu węglowego wynika prawdopodobnie z domieszki węgla zawartego w próbce, który ulega utlenieniu do CO₂.



Rys. 1. Dyfraktogramy pirytów: a) mineralnego, b) węglowego

Fig. 1. X-ray diffraction of pyrites: a) mineral, b) coal

Rys. 1 przedstawia dyfraktogramy pirytu mineralnego i węglowego. Stwierdzono, że wszystkie piki pochodzące od FeS₂ w obu dyfraktogramach pokrywają się. Jednakże piki pirytu mineralnego są wyższe od odpowiednich pików pirytu węglowego co wskazywałoby na jego częściową amorficzność.



Rys. 2. Skaningowe obrazy mikroskopowe pirytów: a) mineralnego, b) węglowego (x 10000)

Fig. 2. SEM photographs of pyrites: a) mineral, b) coal (x 10000)

Potwierdzają to obrazy mikroskopowe powierzchni ziaren obu pirytów (rys. 2). Porównując te obrazy widać bardziej krystaliczną strukturę pirytu mineralnego (wyraźne wielościany o ostrych krawędziach i gładkich ścianach). Ziarna pirytu węglowego są bardziej amorficzne, zaokrąglone o rozwiniętej linii brzegowej i wykazują mikroporowatość. Wyniki ilościowej analizy chemicznej na zawartość siarki (siarczanowej i piritowej) (Polskie Normy 1988) oraz żelaza w postaci niepirytowej i piritowej przedstawia tabela 2. Jak widać z tabeli zawartość siarki piritowej i siarczanowej w obu pirytach jest zbliżona.

Tab. 2. Zawartość siarki i żelaza w pirycie mineralnym i węglowym

Tab. 2. Contents of sulphur and iron in mineral and coal pyrites

Rodzaj pirytu	Zawartość siarki, %		Zawartość żelaza, %	
	Siarczanowa	Piritowa	Niepirytowe	Piritowe
Mineralny	0,54	48,81	0,67	46,60
Węglowy	0,66	47,01	0,87	43,49

Charakterystyka pirytów po aktywacji mechanicznej

W Tabeli 3 przedstawiono wpływ czasu aktywacji na zmianę powierzchni właściwej pirytów.

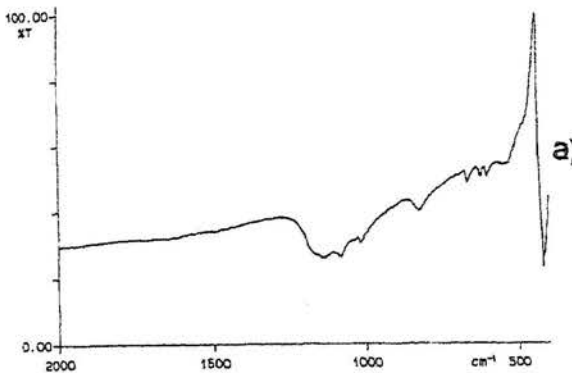
Piryt mineralny zachowuje się inaczej w czasie mielenia niż piryt węglowy. Po 5 min mielenia pirytu mineralnego jego powierzchnia właściwa zwiększyła się około pięciokrotnie, natomiast pirytu węglowego około dziesięciokrotnie. Zwiększenie czasu aktywacji mechanicznej do 10 minut spowodowało wzrost powierzchni właściwej pirytu mineralnego, natomiast zmniejszenie powierzchni pirytu węglowego.

Powodem tego zjawiska może być aglomeracja ziaren pirytu węglowego. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, z których wynika, że minerały o mniejszej twardości wykazują większą skłonność do aglomeracji ziaren (Balaż 1997).

Tab. 3. Wpływ czasu aktywacji mechanicznej na wielkość powierzchni właściwej pirytów

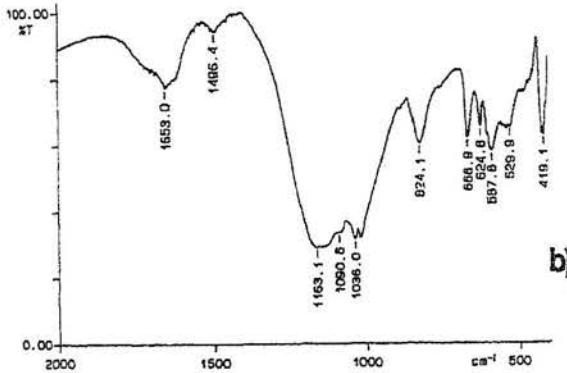
Tab. 3. Influence of time of mechanical activation on specific area of pyrites

Rodzaj pirytu	Mineralny			Węglowy		
	0	5	10	0	5	10
Czas mielenia, min						
Powierzchnia właściwa, m ² g ⁻¹	0,66	3,21	5,02	0,68	6,55	6,12



Rys. 3. Widmo w podczerwieni pirytu węglowego a) przed, b) po aktywacji mechanicznej

Fig. 3. Infra-red spectra of coal pyrite before (a) and after 10 min of mechanical activation (b)



Stwierdzono również, że w czasie mielenia w atmosferze powietrza nastąpiło częściowe utlenienie siarki z pirytu do jonów siarczanowych. Wyniki analiz na zawartość siarki siarczanowej oraz sumarycznej (siarczanowej i pirytowej) zebrano w tabeli 4.

Jak widać w tabeli 4 zawartość siarki siarczanowej w obu pirytach po aktywacji mechanicznej jest porównywalna. Zgodnie z wynikami analizy chemicznej oraz

analizy spektroskopowej w podczerwieni obserwuje się zwiększenie zawartości siarczanów w obu pirytach po aktywacji. Rys. 3 ilustruje widmo w podczerwieni pirytu węglowego przed (a) i po 10 min aktywacji (b).

Na skutek utlenienia się siarki do siarczanów zmienił się znacznie skład procentowy pirytu. Analiza rentgenowska wykazała występowanie jonów siarczanowych w postaci uwodnionego wodorosiarczanu żelaza (III) o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 4. Wpływ czasu mechanicznej aktywacji na zawartość siarki w pirytach

Tab. 4. Influence of time of mechanical activation on contents of sulphur in pyrites

Rodzaj pirytu	Mineralny			Węglowy		
	0	5	10	0	5	10
Czas aktywacji, min						
Siarka siarczanowa, %	0,54	15,21	16,00	0,66	15,65	16,26
Siarka całkowita, %	48,81	26,06	25,61	47,01	25,8	24,95

Związek ten został zidentyfikowany w pirycie po aktywacji mechanicznej po raz pierwszy, bowiem inni autorzy stwierdzili występowanie siarczanów w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ (Balaż 1997). Na rys. 4 i 5 przedstawiono dyfraktogramy pirytu węglowego i mineralnego przed i po aktywacji mechanicznej w czasie 5 min. Na dyfraktogramach 4b i 5b wyraźnie widać nowopowstałą fazę o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, w której siarka z pirytu utleniła się do jonu SO_4^{2-} , a żelazo do jonu Fe^{3+} . Porównując intensywność pików nowopowstałych faz na dyfraktogramach 4b i 5b można stwierdzić jej mniejszą zawartość w pirycie mineralnym. Mikroanaliza rentgenowska wykonana na ziarnach zarówno pirytu węglowego jak i mineralnego potwierdziła występowanie dwóch faz. Jedna odpowiadająca składowi $(\text{HFe})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a druga nieutlenionemu pirytowi. Przykładowo na rys. 6 pokazano skaningowy mikroskopowy obraz ziaren pirytu węglowego po 10 min aktywacji oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej w zaznaczonych miejscach (rys. 7).

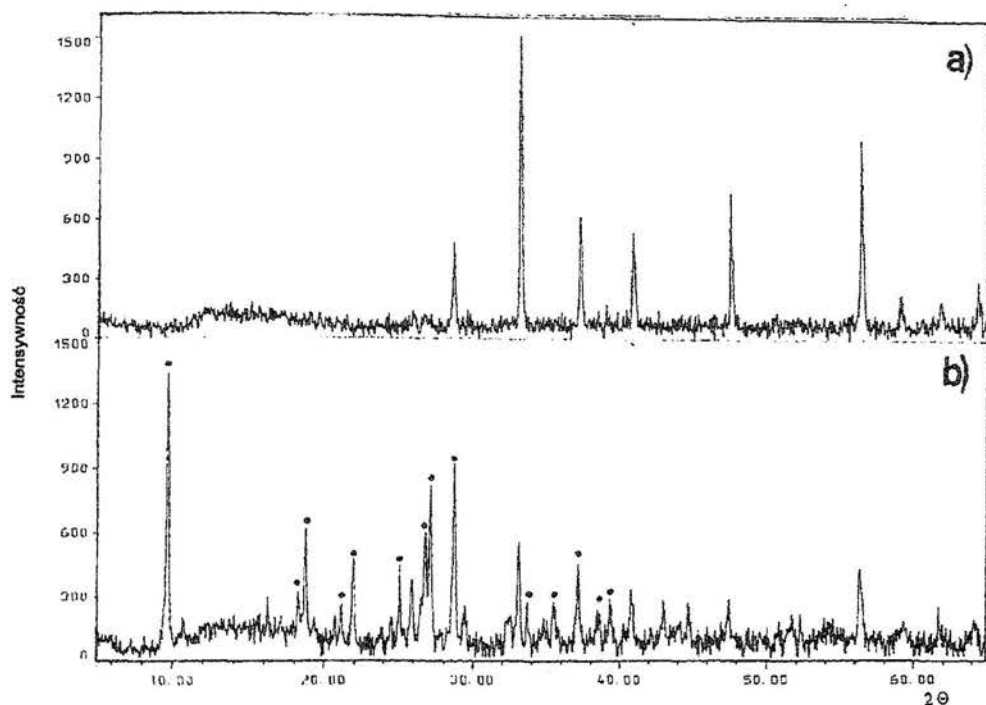
W tabeli 5 zebrano wyniki testującego ługowania żelaza z obu pirytów w 2M roztworze HCl w temperaturze 50°C , dla czasów aktywacji mechanicznej wynoszących 5 i 10 minut (czas ługowania 30 minut).

Tab. 5. Wpływ czasu mechanicznej aktywacji na wylugowanie żelaza z pirytu mineralnego i węglowego

Tab. 5. Influence of time of mechanical activation on the leaching of iron from mineral and coal pyrites

Rodzaj pirytu	Mineralny		Węglowy	
	5	10	5	10
Wylugowanie żelaza, %	38,1	50,0	44,2	60,3

Wyniki ługowania żelaza przedstawione w tabeli 5 wskazują na większą reaktywność pirytu węglowego od reaktywności pirytu mineralnego zarówno po aktywacji mechanicznej w czasie 5 jak i 10 minut. Szczegółowa interpretacja kinetyki ługowania pirytu mineralnego i węglowego po aktywacji mechanicznej wymaga dalszych badań.

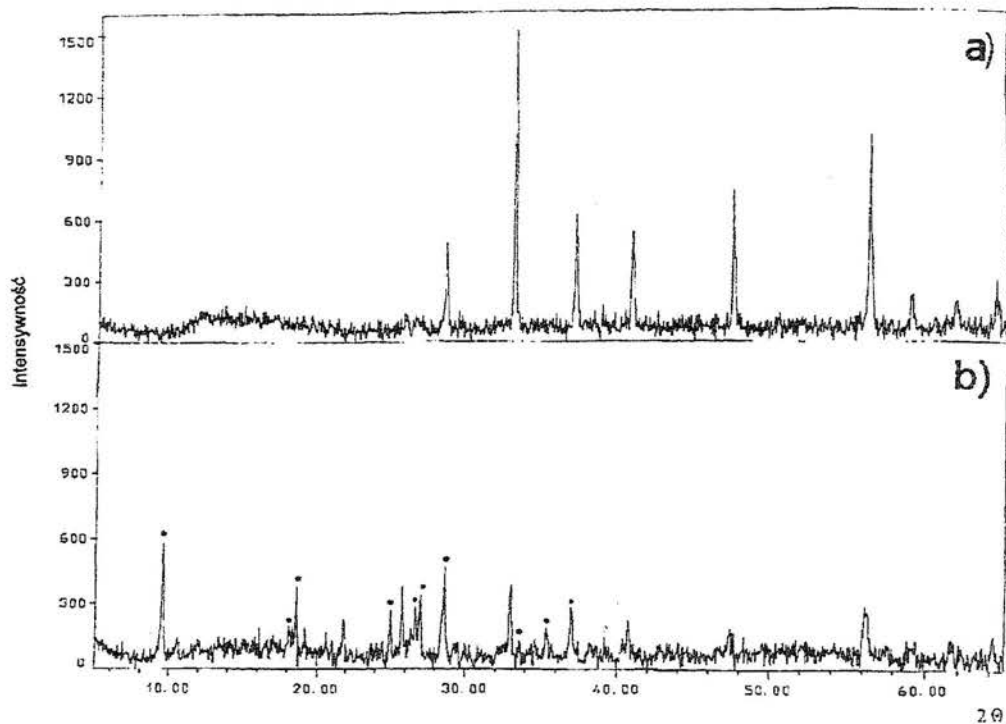


Rys. 4. Dyfraktogramy pirytu węglowego przed (a) i po aktywacji mechanicznej (b) (•) oznacza $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. X-ray diffraction of coal pyrite before (a) and after mechanical activation (b) (•) denotes $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

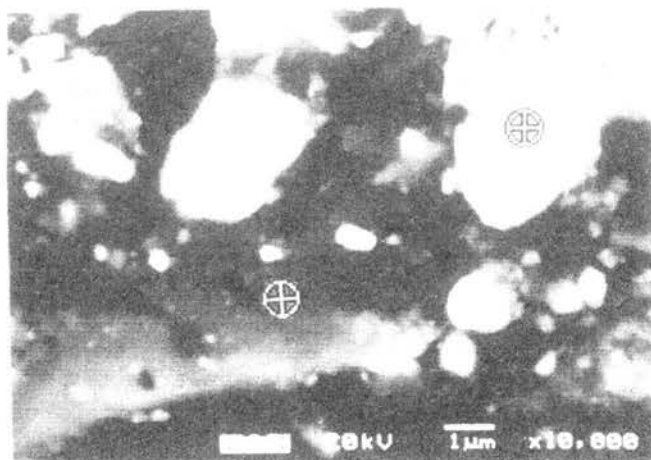
PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Aktywacja mechaniczna powoduje zmianę wielkości powierzchni właściwej oraz dystorsję sieci krystalicznej pirytu węglowego i mineralnego w różnym stopniu. Po 5 min aktywacji powierzchnia właściwa pirytu węglowego wzrasta dziesięciokrotnie natomiast mineralnego tylko pięciokrotnie.



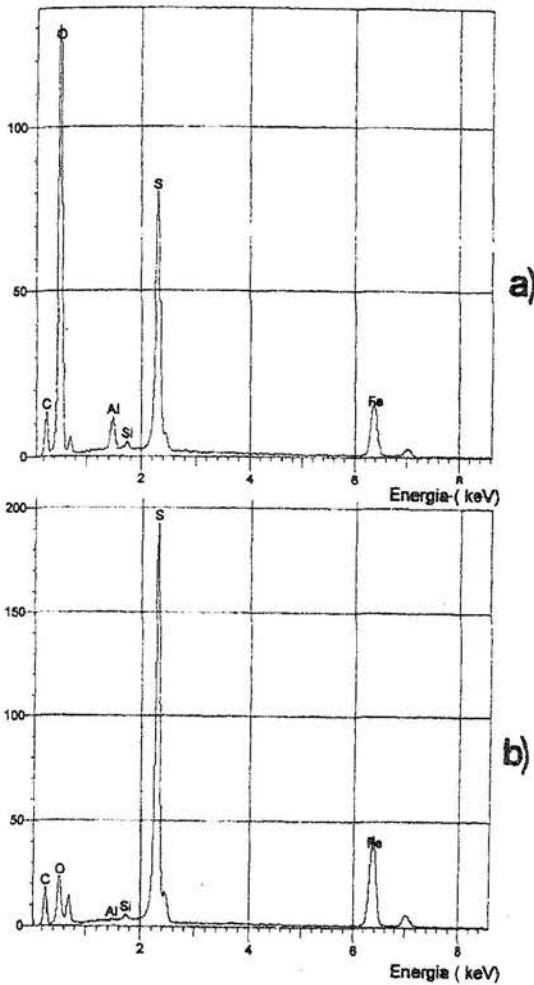
Rys.5. Dyfraktogramy pirytu mineralnego przed (a) i po aktywacji mechanicznej (b)(*) oznacza $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fig. 5. X-ray diffraction of mineral pyrite before (a) and after mechanical activation (b) (*) denotes $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Rys. 6. Skaningowy obraz mikroskopowy pirytu węglowego po aktywacji mechanicznej w czasie 10 min (x 3000)

Fig. 6. SEM photograph of coal pyrite after 10 min of activation (x 3000)



Rys.7. Mikroanaliza rentgenowska ziaren pokazanych na rys. 6 dla: a) fazy szarej, b) fazy białej

Fig. 7. X-ray microanalysis of grains shown in Fig. 6. Gray phase, b) white phase

Analiza chemiczna, rentgenowska oraz spektroskopowa w podczerwieni wykazały, że w czasie aktywacji szybciej następuje zmiana składu i mikrostruktury powierzchni pirytu węglowego niż mineralnego. Udokumentowano powstawanie nowej fazy krystalicznej na skutek utleniania się obu pirytów podczas aktywacji mechanicznej – uwodnionego wodorosiarczany żelaza (III) o wzorze $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Próby testujące ługowania żelaza z obu pirytów w 2 M roztworze kwasu solnego potwierdzają większą reaktywność pirytu węglowego niż mineralnego. Przyczyną większej reaktywności pirytu węglowego wydaje się być korzystniejsza morfologia powierzchni jego ziaren.

LITERATURA

- BALAŽ P., 1997, *Mechanical activation in process of extractive metallurgy*, Veda, Bratislava
- BALAŽ P., 1996, *Influence of solid state properties on ferric leaching of mechanically activated galena*, *Hydrometallurgy*, 40, 359-368
- BALAŽ P., ELBERT I., 1991, *Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite*, *Hydrometallurgy*, 27, 141-150
- BALAŽ P., SEKULA F., JAKABSKY S., KAMMEL R., 1995, *Application of attritiongrinding in alkaline leaching of tetrahedrite*, *Minerals. Eng.*, 8, 1299-1308
- BRINCEO A., CHANDER S., 1988, *An electrochemical characterization of pyrites from coal and ore sources*, *Inter. J. Miner. Process.*, 24, 73-80
- CALEY W.F., WHITEWAY S.G., STEWART I., 1989, *Variation of the reactivity of FeS₂ in Eastern Canadian Coal as a function of morphology*, *Coal Preparation*, 7, 37-46
- FICERIOVA J., BALAZ P., 1998, *Influence of mechanical activation on leaching of gold and silver from sulphidic minerals*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing, XXXV Symposium*, 53-60
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., SIMICZYJEW P., 1985, *Wpływ mikrostruktury powierzchni na flotowatość pirytów węglowych i mineralnych*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 17, 51-67
- MAURICE D., HAWK J.A., 1998, *Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite*, *Hydrometallurgy*, 49, 103-123
- MULAK W., WAWRZAK D., 1995, *Ługowanie siarczku niklu (NiS) w roztworach soli żelaza (III)*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 67-72
- OGUNSOLA O. M., OSSEO-ASARE K., 1987, *The electrochemical behaviour of coalpyrite. 2. Effects of coal oxidation products*, *Fuel*, 66, 467-472
- TKACOVA K., 1989, *Mechanical activation of minerals*, Elsevier, Amsterdam
- TKACOVA K., BALAZ P., 1988, *Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulphate*, *Hydrometallurgy*, 21, 103-112
- TKACOVA K., BALAZ P., MISURA B., VIGDERGAUZ V. E., CHANTURIYA V. A., 1993, *Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate*, *Hydrometallurgy*, 33, 291-300
- Polskie Normy: PN-81/G-04514.01 i PN-77/G-04514

Mulak W., Chojnacka M., Balaž P., Wawrzak D., 1999, Influence of mechanical activation on physicochemical properties of mineral and coal pyrites, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 117-127, (Polish text)

The physicochemical properties of mineral and coal pyrites before and after mechanical activation have been examined. For comparative purposes both pyrites have been characterised by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, surface area, infrared

spectra, and leachability in hydrochloric acid. The results clearly demonstrate that the reactivity of coal pyrite is much higher than mineral pyrite. A comparison of the behaviour of those pyrites indicates a significant influence of surface morphology.

J. NALASKOWSKI^{*,**}, J. HUPKA^{***}, J. D. MILLER^{*}

INFLUENCE OF DISSOLVED GAS ON THE INTERACTION FORCES BETWEEN HYDROPHOBIC SURFACES IN WATER - ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDIES

The interaction forces between hydrophobic surfaces, the so-called hydrophobic surface forces, are important in many areas of particle separation technology, especially flotation, where the interaction between hydrophobic air bubbles and hydrophobic particle surfaces determine the efficiency of the separation process. Despite many experimental studies during the last 10 years and some theoretical analyses, there is no theory which can completely explain all experimental observations and describe the origin of these forces. One of the most successful theories to describe these hydrophobic interactions is the cavitation theory. According to this theory, long-range attraction is caused by formation of vapor/gas cavities between interacting surfaces. In the present study, the AFM colloidal probe technique was used for direct measurement of hydrophobic forces between a hydrophobic polyethylene sphere and two different hydrophobic surfaces (polyethylene and silanated silica surfaces). The influence of different gases dissolved in water was studied. Generally, long-range attractive forces between these hydrophobic surfaces and the hydrophobic PE sphere were observed. The range and magnitude of these forces were affected by the amount of gas dissolved in the system. Importantly, discontinuities in the force curves were observed which might be attributed to the formation of vapor/gas cavities between the two surfaces. These results support the cavitation theory for the origin of hydrophobic forces.

Keywords: hydrophobic surface force, atomic force microscopy (AFM), dissolved gas

INTRODUCTION

The existence of non-DLVO attractive interactions between hydrophobic surfaces, frequently much stronger than van der Waals forces and with a much longer range, has been reported in the literature (Israelachvili, 1982; Rabinovich, 1994; Yoon, 1996). This so-called hydrophobic force is important in many areas of particle separation technology, especially flotation, where differences in interaction between hydrophobic

^{*} Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112, USA

^{**} on leave from Department of Chemical Technology, Technical University of Gdansk, 80-952 Gdansk, Poland

^{***} Department of Chemical Technology, Technical University of Gdansk, 80-952 Gdansk, Poland

air bubbles and hydrophobic particle surfaces are responsible for the separation process. Despite many experimental studies during last 10 years and some theoretical analyses, there is no theory which can explain all experimental observations. Some authors explain the origin of hydrophobic forces as an effect of interfacial water structure (Eriksson, 1989), or electrostatic interaction (Ruckenstein, 1991), or an effect due to the formation of cavities or nanobubbles in the interfacial region between hydrophobic surfaces (Christenson, 1988; Meagher, 1988). The last mechanism seems to be the most probable and has gained popularity in the recent literature.

During contact of two surfaces in a nonwetting liquid, a vapor cavity will form between the surfaces. The theory of such behavior was developed and discussed by Yaminsky (Yaminsky, 1975; Yaminsky, 1983) and Shchukin (Shchukin, 1981). If the surfaces are sufficiently hydrophobic, cavity formation between them is energetically favorable due to the reduction of solid-liquid contact area. Recent works suggest that cavity formation also occurs before contact of the two surfaces. It is argued that, subcritical density fluctuation in the metastable liquid film will lead to cavity formation when the distance between surfaces is sufficiently small (Yaminsky, 1993). Similar results were obtained from Monte Carlo computer simulation of fluid between two hard walls (Berard, 1993) and in narrow pores (Evans, 1990). Indeed, the existence of microscopic cavities between hydrophobic surfaces has been examined experimentally by a light scattering technique (Vinogradova, 1995). Moreover, formation of cavities was found during force measurements between two hydrophobic surfaces (advancing water contact angles of 93° and 113°) using the surface force apparatus (SFA). The situation becomes even more complicated when one considers gas dissolved in water. Even by careful water degassing, it is impossible to remove traces of dissolved gases. Well-degassed water still contains about 10^{-6} mole of gas per liter, which is one order of magnitude greater than the concentration of hydrated protons in water produced by self-ionization (Gutmann, 1995). It seems quite probable that dissolved gas will influence formation of cavities between hydrophobic surfaces. It was pointed out that the concentration of gas molecules near the interacting hydrophobic surfaces might be much higher due to preferential adsorption (Yaminsky, 1993). Such expectation has been confirmed experimentally by FTIR/IRS measurements for the butane saturated water/HF treated hydrophobic silicon system (Miller, 1999). Although gas molecules are relatively small molecules, still they are much larger than the typical size of density fluctuations in pure water as predicted theoretically (Yaminsky, 1993). It is even speculated (and to some extent confirmed experimentally) that gas dissolved in water can exist in the form of stable, submicroscopic bubbles (Bunkin, 1990; Bunkin, 1993). Submicroscopic bubbles preferentially adhere to the hydrophobic surface because energetically unfavourable liquid-vapor and liquid-solid interfaces are replaced by the vapor-solid interface.

It has been shown theoretically that the phase transition or cavity formation and bridging between two hydrophobic surfaces, decreases the free energy of the system, which shows up as an attraction between the surfaces (Yaminsky, 1993; Berard, 1993;

Yushchenko, 1983; Yaminsky, 1997). Such an attraction was predicted to be generally long-range and increasingly strong. In such a case, the increase in concentration of dissolved gas in the system should promote cavity formation and influence the range and magnitude of the attractive force.

The issue of dissolved gas has received relatively little attention. Earlier investigations indicated that flotation of hydrophobic mineral particles was greatly improved if hydrocarbons (from methane to butane) were used instead of air (Lin, 1974; Lin, 1975). It was also found that there was no difference in the flotation rate for different gases when collector was not added (when particles remain hydrophilic). Drzymala et al. (Drzymala, 1986; Drzymala, 1997) investigated the influence of air addition on the agglomeration of different hydrophobic particles of coal and graphite. It was found that the addition of air to the system significantly increased the agglomeration rate. Simple experiments concerning the influence of dissolved gas on the hydrocarbon emulsion stability were conducted by Karaman et al. (Karaman, 1996). The sample containing non-treated water separated completely within minutes, while that in the degassed tube remained cloudy for hours. Zhou et al. (Zhou, 1996) reported a difference in the settling rate for coal and hydrophobized (by DDAH) silica suspensions in normal and degassed water. Very little work has been done regarding the influence of dissolved gas on direct force measurements between hydrophobic surfaces. Meagher and Craig (Meagher, 1994) measured interactions between a polypropylene hemisphere and polypropylene flat surfaces in water using AFM. They reported short-range hydrophobic attraction only (up to 10 nm), but they found in degassed water that the range of interaction was slightly smaller.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials

The polyethylene (PE) used was a low-density polyethylene (Scientific Polymer Product, Inc.) with a molecular weight MW 1800 and melting point, mp. 117°C. Octadecyltrichlorosilane (OTS - 95% purity) was obtained from Aldrich. Cyclohexane (spectrophotometric grade, Mallinckrodt) was dried over freshly activated 3 ⊕ molecular sieves (Mallinckrodt). Fused silica (optical grade) plates were obtained from Harrick, Inc. Other reagents included: chloroform (spectrophotometric grade, J. T. Baker); glycerol (certified ACS grade from Fisher Scientific); ammonium hydroxide (reagent grade, Fisher Scientific); hydrogen peroxide (reagent grade, Fisher Scientific); nitrogen, argon, butane, helium (reagent grade, Mountain Airgas); and deionized water (18 M·cm⁻¹) obtained using a Milli-Q System (Millipore).

Flat Surface Preparation

The hydrophobized silica surface was obtained by silanation in the liquid phase using octadecyltrichlorosilane (OTS). Prior to silanation silica plates were rinsed with acetone, methanol and water and then immersed in a mixture of $5\text{H}_2\text{O} : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{NH}_4\text{OH}$ for 25 min at 80°C . After wet cleaning, silica plates were exposed to a cold argon plasma for 30 minutes. Such cleaned silica discs were placed into Millipore water for several hours in order to establish hydroxyl groups at the silica surface. Before silanation, silica discs were dried using a stream of nitrogen. Such cleaned silica surfaces were fully wettable with water (advancing contact angle less than 3°) and no contamination was detected using optical and atomic force microscopy.

OTS solution preparation and the complete silanation process were conducted in a glove box under slight nitrogen pressure in order to avoid the presence of atmospheric water vapor in the system. A $1.01 \cdot 10^{-3}$ M OTS solution was prepared in dried cyclohexane and placed in a glass beaker (the beaker had been exposed to the OTS solution before the experiment in order to saturate the glass surface with OTS molecules and eliminate reaction with walls during silanation experiments). The beaker was placed in an ultrasonic bath filled with hexadecane (to avoid water exposure). The ultrasonic bath was cooled during silanation; a constant temperature of 24°C was maintained. The silica plates were placed on a PTFE rack and immersed in the OTS solution for 330 seconds. Then, the rack with silanated plates was removed from the OTS solution and immersed in dried cyclohexane and subsequently in a dried chloroform bath to remove excess of OTS from the surface. After that, the plates were removed from the glove box, rinsed with copious amounts of chloroform and dried in a nitrogen stream.

The polyethylene surface was prepared by melting PE at a mica surface. PE powder was placed on the freshly cleaved muscovite mica and heated to 120°C . Melted PE was pressed against mica surface using glass slide. After cooling, mica was gently removed from the PE surface and the PE surface was treated with a strong nitrogen stream in order to remove remaining mica flakes. The surface of PE was examined under optical microscope in order to assure absence of mica at the PE surface.

Colloidal Probe Preparation

Spherical polyethylene (PE) particles were obtained by melting and subsequent quenching of PE droplets suspended in glycerol. Spherical particles were filtered out using a $0.2 \mu\text{m}$ pore size disposable filter unit with a cellulose acetate membrane (Sigma Chemical Co.) and rinsed with water several times in order to remove any residual traces of glycerol. Finally, the particles were dried at room temperature in a dust free environment. Detailed procedure and characterization of PE surface after spherization is described in a previous contribution (Nalaskowski, 1999). It was found,

that the procedure only slightly affected the surface composition of PE and that a high degree of hydrophobicity (advancing water contact angle 92°) was retained.

A spherical PE particle was glued to the AFM cantilever using a technique described elsewhere (Ducker, 1991; Veeramasuneni, 1996). Tipless rectangular cantilevers (Digital Instruments, Inc.) were used. After the force measurements SEM photographs of the cantilevers were taken in order to measure the diameter of the polyethylene sphere and dimensions of the cantilever. The spring constant was calculated from the dimensions of the cantilever and was found to be 30 N/m. An SEM photograph of a typical colloidal probe as used in this work is shown on Fig. 1.

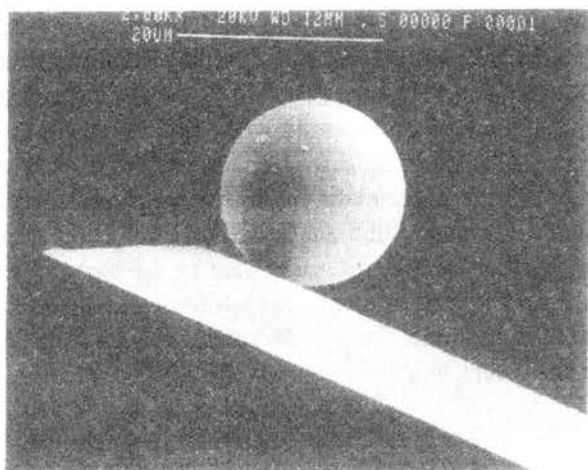


Fig. 1. SEM photograph of AFM colloidal probe

Rys. 1. Fotografia koloidalnego próbника. Zdjęcie wykonane mikroskopem skaningowym

Gas Saturated Water Preparation

High-purity deionized water was outgassed by subsequent boiling/freezing under low pressure. Boiling/freezing cycles were repeated 4 times. 100 ml of degassed water was placed into the gas-washing bottle and gas was introduced through a coarse porous glass frit at the bottom. Gas flow of 1 l/min was maintained for 30 minutes. After the gas flow was terminated, the gas-saturated water was withdrawn with a syringe and immediately used for AFM force measurements.

Force Measurements Using AFM

Particle interaction forces were measured with a Digital Instruments Nanoscope IIIa AFM using a liquid cell. From 6 to 20 measurements were taken at different locations on each sample surface. Conversion of deflection curves to normalized force versus separation distance plots was done using AFM analysis software (Chan, 1994).

RESULTS AND DISCUSSION

Prepared PE and silanated silica surfaces exhibit a high degree of hydrophobicity determined by water contact angle measurements using the sessile drop technique. Both surfaces exhibit advancing contact angles for water of greater than 90° . See Table 1. The hysteresis between advancing and receding contact angles was greater for silanated silica, which can be explained by microheterogeneity of the silane layer, which adsorbs in a "patchy" manner. Such heterogeneity has been reported in the literature and was confirmed by AFM topographic measurements (Rabinovitch, 1994; Finn, 1994; Nalaskowski, in press). The contact angle hysteresis for the PE sample appears to be related to surface roughness due to the presence of PE crystallites at the surface. Surface roughness was determined by AFM topographic measurements (contact mode) for a $0.25 \mu\text{m}^2$ surface region and is given in Table 1. According to the previously cited literature, strong hydrophobic attraction between the PE colloidal probe and these hydrophobic surfaces can be expected in water. Indeed, very strong and long-range attraction was found, when compared to the van der Waals force. Further, for these surfaces, a significant difference in the attractive force for outgassed and gas-saturated water was observed, both in range and magnitude of the force. The interaction forces are shown in Fig. 2 and Fig. 3. In both cases forces in outgassed water have shorter range and smaller magnitude. In the presence of helium and nitrogen saturated water, the range of the forces was greater.

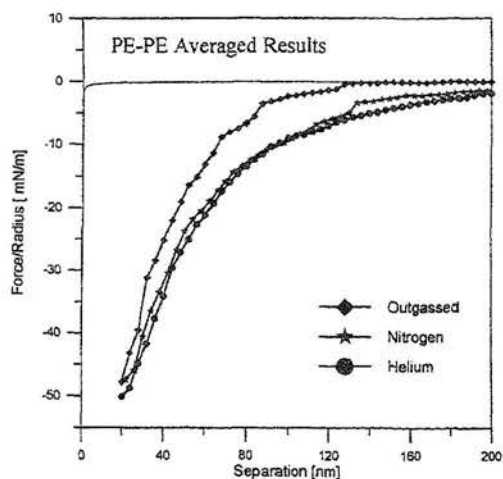


Fig. 2. Average force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and PE surface in outgassed and gas-saturated water. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-PE system in water ($A=0.64 \cdot 10^{-20}$ J)

Rys. 2. Krzywe zależności średniej siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a powierzchnią silanowanej krzemionki w warunkach nasycenia para wodną

Four gases, with different solubility in water were used in this study. The solubilities of these gases are given in Table 2 (CRC, 1992). Force curves, measured in the presence of these gases, between PE surfaces are presented on Fig. 4. Although there are differences in the magnitude and range of these forces, they do not correlate simply with the solubility of gases as might be expected. It must be admitted that each curve is the average from several measurements. During the averaging process, some

discrete features of the single measurement are lost. However, it may be visible that more step-like irregularities in the force curve are visible in the presence of more soluble gases like argon and nitrogen. The significance of these steps is discussed in the next part of this paper.

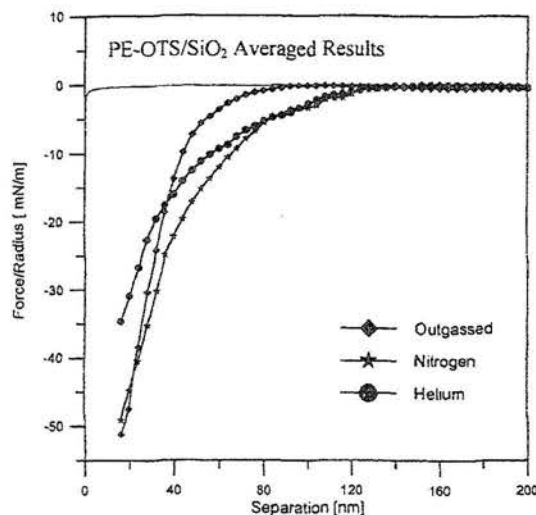


Fig. 3. Average force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and silanated silica surface in outgassed and gas-saturated water. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-silica system in water ($A=0.72 \cdot 10^{-20}$ J)

Rys. 3. Krzywe zależności średniej siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a silanowaną powierzchnią krzemionki w odgazowanej i nasyconej gazem wodzie

Tab. 1. Characterization of Polyethylene and OTS Silanated Silica Surfaces

Tab. 1. Charakterystyka powierzchni PE i silanowanej krzemionki

Surface	Advancing Water Contact Angle [deg]	Receding Water Contact Angle [deg]	Mean Roughness [nm]
Polyethylene	92	77	1.278
OTS silanated silica	94	70	0.687

Tab. 2. Solubility of Used Gases in Water at 20°C

Tab. 2. Rozpuszczalność użytych gazów w wodzie w temperaturze 20°C

Gas	Solubility in Water [ml/l]
Argon	34.2
Butane	33.4
Nitrogen	15.8
Helium	8.6

Some previously cited theoretical works (Berard, 1993; Yaminsky, 1997) predict discontinuities in the force curve during cavity formation between two surfaces. Since force is the first derivative of the free energy, rapid change of the free energy due to phase transition between surfaces implies that a discontinuity, or a step, in the force

curve should occur. These steps may be proof of cavity formation between two interacting surfaces. Experimental evidence of such steps on the force curve has been reported in only one paper (Parker, 1994), related to measurements of the interaction force between glass surfaces rendered hydrophobic (advancing contact angle 110° , receding 90°) by reaction with fluorocarbon chlorosilanes. Measurements, using a modified surface force apparatus revealed single and multiple steps on the force curve during the approach of the two surfaces which again supports cavity formation before contact. The authors concluded that it was related to the formation of submicrocavities (neck diameter approx. 50 nm) and bridging of the surfaces and suggested that this phenomenon is responsible for long-range hydrophobic attraction.

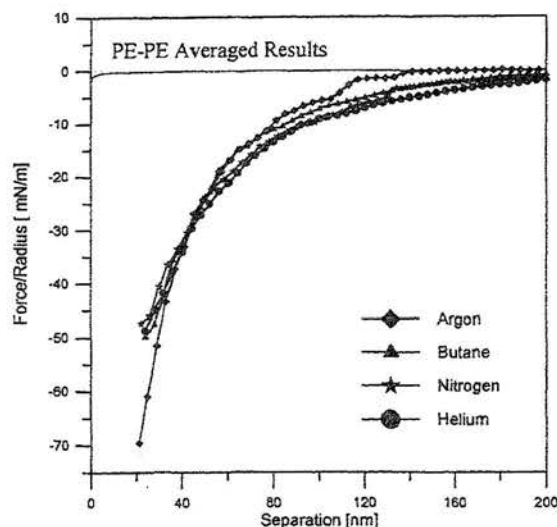


Fig. 4. Average force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and PE surface in water saturated with different gases. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-PE system in water ($A=0.64 \cdot 10^{-20}$ J)

Rys. 4. Krzywe zależności średniej siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a powierzchnią PE w wodzie nasyconej różnymi gazami

Figures 5, 6 and 7 show single measurements between PE surfaces in the presence of argon, nitrogen and helium saturated water, respectively. The multiple discontinuities on the force curves are clearly visible in the case of argon, they are smaller and less pronounced in the presence of nitrogen and were not present at all in helium-saturated water. The range of cavity formation suggests that first gas/vapor cavity bridging between surfaces occurs at distances from 100 to 140 nm. Multiple cavities are possible as can be seen from Fig. 5. It should be noted that cavity formation seems to be an accidental event to some extent. See Fig. 6. In cases where a discontinuity in the force curve was not observed, the measured range of interaction was much greater. Thus, the presence of visible discontinuities does not seem to be necessary to observe the long-range attractive force. See Fig. 7. In this case distinct steps on the force curve between PE surfaces were not observed for helium but still these interactions are of exceptionally long range.

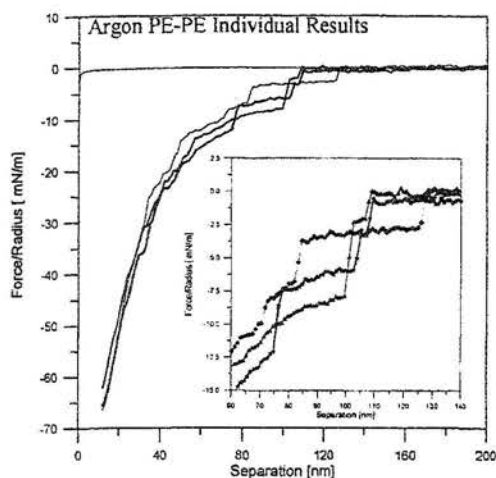


Fig. 5. Force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and PE surface in argon-saturated water. Separate, single measurements are shown. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-PE system in water ($A=0.64 \cdot 10^{-20}$ J). Inset shows subtle structure of discontinuities region

Rys. 5. Krzywa zależności siły od odległości i między koloidalnym próbnikiem a powierzchnią PE w wodzie nasyconej argonem

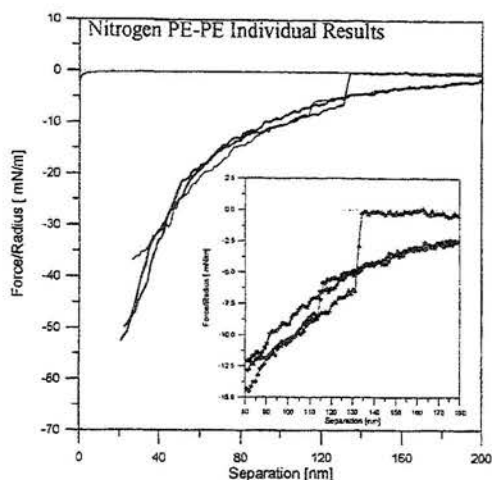


Fig. 6. Force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and PE surface in nitrogen-saturated water. Separate, single measurements are shown. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-PE system in water ($A=0.64 \cdot 10^{-20}$ J). Inset shows subtle structure of discontinuities region

Rys. 6. Krzywe zależności siły od odległości i między koloidalnym próbnikiem a powierzchnią PE w wodzie nasyconej azotem

Figures 8 and 9 show individual force measurements between the PE probe and the silanated silica surface. Very pronounced steps were also visible in these cases. In nitrogen-saturated water, single steps appear at distances from 60 to 160 nm. See Fig. 8. Interestingly, measurement without steps was also noted. The long-range attraction is similar to that observed at the PE surface in the presence of nitrogen. See Fig. 6. In addition, in the case of helium at the silanated silica surface (Fig. 9), discontinuities in the force curves were observed, unlike those observed at the PE surface (Fig. 7). It was speculated in the literature that the presence of defects or the contact angle hysteresis (heterogeneity or roughness at the surface) could substantially increase the probability of bubble or cavity formation at the surface (Ryan, 1993). The polyethylene surface is quite rough on the microscopic scale due to the presence of PE crystallites, which can promote cavitation. For rougher surfaces, it is also probable that air will remain in curvatures of the surface during immersion of the sample into water. Also it should be noted that the silanated silica surface exhibits strong chemical heterogeneity due to the "patchy" adsorption of OTS. This surface feature may be the reason for cavity formation even in the case of helium saturated water.

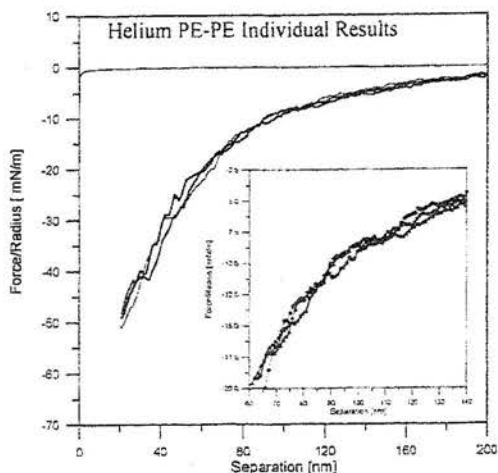


Fig. 7. Force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and PE surface in helium-saturated water. Separate, single measurements are shown. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-PE system in water ($A=0.64 \cdot 10^{-20}$ J). Inset shows subtle structure of discontinuities region

Rys. 7. Krzywe zależności siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a powierzchnią PE w wodzie nasyconej helmem

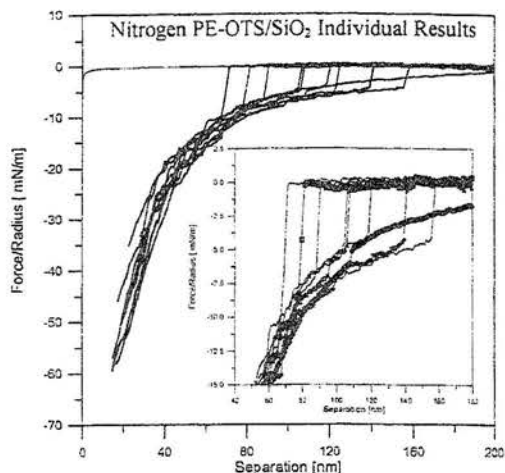


Fig. 8. Force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and silanated silica surface in nitrogen-saturated water. Separate, single measurements are shown. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-silica system in water ($A=0.72 \cdot 10^{-20}$ J). Inset shows subtle structure of discontinuities region

Rys. 8. Krzywe zależności siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a silanowaną powierzchnią krzemionki w wodzie nasyconej azotem

CONCLUSIONS

The influence of dissolved gas on the attractive force between hydrophobic surfaces was considered for two different systems. Although smaller and shorter attractions were observed in the absence of gas (in the outgassed water), no direct relationship between solubility of gas in water and the range or magnitude of the interactions was found. Discontinuities or steps in the force curves were found, which may indicate formation of bridging gas/vapor cavities between surfaces at distances from 60 to 160 nm. The number and range of these steps seems to be related to the solubility of gas. It is difficult to say if these cavities are composed mainly from dissolved gas or water vapor. It is important to note that long-range attractive forces were observed also in the absence of these cavities. We cannot, however, rule out the presence of very small, multiple steps in this case, which may be beyond the limit of detection. Our findings seem to support cavity formation theory and suggest the

formation of cavities between naturally hydrophobic surfaces such as PE as well as surfaces rendered hydrophobic such as silanated silica. However, it is still not clear whether the cavitation phenomena is necessary for the action of long-range hydrophobic forces in all cases.

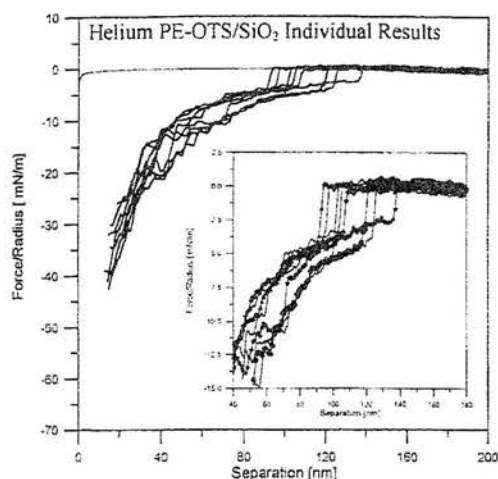


Fig. 9. Force/radius vs. separation curves between PE colloidal probe and silanated silica surface in helium-saturated water. Separate, single measurements are shown. Thin solid line represents theoretical van der Waals forces for PE-silica system in water ($A=0.72 \cdot 10^{-20}$ J). Inset shows subtle structure of discontinuities region

Rys. 9. Krzywe zależności siły od odległości między koloidalnym próbnikiem a silanowaną powierzchnią krzemionki w wodzie nasyconej helem

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the US Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Research and Quality is gratefully appreciated. Although the research described in this article has been funded partially by the US Environmental Protection Agency through grant No. R825306-01-0 to the University of Utah, it has not been subjected to the Agency's required peer and policy review and therefore does not necessarily reflect the views of the Agency and no official endorsement should be inferred. In addition support from the Basic Energy Science Division of DOE is recognized, DOE Grant No. 93-ER14315.

REFERENCES

- BERARD, D. R., ATTARD, P., and PATEY, G. N., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 7236
 BUNKIN, N. F. and KARPOV, V. B., *JETP Lett.*, **52** (1990) 18
 BUNKIN, N. F., and LOBEEV, A. V., *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **58** (1993) 91
 CHAN, D. Y., University of Melbourne, Victoria, Australia, 1994
 CHRISTENSON, H. K., and CLAEISSON, P. M., *Science*, **239** (1988) 390
 CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide (ed.), 1992, CRC Press

- DRZYMALA, J., MARKUSZEWSKI, R., and WHEELOCK, T. D., *Intern. J. Mineral Proc.*, **18** (1986) 277
- DRZYMALA, J., and WHEELOCK, T. D., *Coal Prep.* **18** (1997) 37
- DUCKER, W. A., SENDEN, T. J., and PASHLEY, R. M., *Nature*, **353** (1991) 239
- ERIKSSON, J. C., LJUNGGREN, S., and CLAESSION, P. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **285** (1989) 162
- EVANS, R., *J. Phys: Cond Matter*, **2** (1990) 8989
- FLINN, D. H., GUZONAS, D. A., YOON, R. H., *Colloids Surfaces*, **87** (1994) 163
- GUTMANN, V., AND RESCH, G., Lecture Notes on Solution Chemistry, World Scientific Publications, 1995 chapt. 10, p. 97
- ISRAELACHVILI, J., and PASHLEY, R., *Nature*, **300** (1982) 341
- KARAMAN, M. E., NINHAM, B. W., and PASHLEY, R. M., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15503
- LIN, I. J., and METZER, A., *AIChE Symposium Series*, **71** (1975) 75
- LIN, I. J., and METZER, A., *Intern. J. Mineral Proc.*, **1** (1974) 319
- MEAGHER, L., and CRAIG, V. S. J., *Langmuir*, **10** (1994) 2736
- MEAGHER, L., and CRAIG, V. S. J., *Langmuir*, **10** (1994) 2736
- MILLER, J. D., HU, Y., VEERAMASUNENI, S., and LU, Y., *Colloids Surfaces*, to be published 1999
- NALASKOWSKI, J., DRELICH, J., HUPKA, J., and MILLER, J. D., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13** (1999) 1
- NALASKOWSKI, J., VEERAMASUNENI, S., HUPKA, J., and MILLER, J. D., *J. Adhesion Sci. Technol.*, in press
- PARKER, J. L., CLAESSION, P. M., and ATTARD, P., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 8468
- RABINOVICH, Y. I., and YOON, R. H., *Langmuir*, **10** (1994) 1903
- RABINOVICH, Y. I., and YOON, R. H., *Langmuir*, **10** (1994) 1903
- RUCKENSTEIN, E., and CHURAYEV, N. V., *J. Colloid Interface Sci.*, **147** (1991) 535
- RYAN, W. L., HEMMINGSEN, E. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **157** (1993) 312
- SHCHUKIN, E. D., AMELINA, E. A., and YAMINSKY, V. V., *Colloids Surfaces*, **2** (1981) 221
- VEERAMASUNENI, S., YALAMANCHILI, M. R., and MILLER, J. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **84** (1996) 594
- VINOGRADOVA, O. I., BUNKIN, N. F., CHURAEV, N. V., KISELEVA, O. A., LOBEYEV, A. V., and NINHAM, B. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **173** (1995) 443
- YAMINSKY, V. V., and NINHAM, B. W., *Langmuir*, **9** (1993) 3618
- YAMINSKY, V. V., *Colloids Surfaces* **129-130** (1997) 415
- YAMINSKY, V. V., YUSHCHENKO, V. S., AMELINA, E. A., and SHCHUKIN, E. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **96** (1983) 301
- YAMINSKY, V. V., YUSUPOV, R. K., AMELINA, E. A., PCHELIN, V. A., and SHCHUKIN, E. D., *Kolloidn. Zh.*, **37** (1975) 918
- YOON, R. H., and RAVISHANKAR, S. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **176** (1996) 391

YUSHCHENKO, V. S., YAMINSKY, V. V., SHCHUKIN E. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **96** (1983) 307

ZHOU, Z. A., XU, Z., and FINCH, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **179** (1996) 311

Nalaskowski J., Hupka J., Miller D. J., Wpływ rozpuszczonych w wodzie gazów na siły oddziaływań między hydrofobowymi powierzchniami. Badania z użyciem mikroskopu do badań sił atomowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, **33** (1999), 129-141, (w jęz. angielskim)

Siły oddziaływań między hydrofobowymi powierzchniami, nazywane hydrofobowymi siłami powierzchniowymi, są istotne w wielu procesach separacji, szczególnie w flotacji gdzie oddziaływania hydrofobowe między hydrofobowym pęcherzykiem powietrza a hydrofobową powierzchnią ziarna mineralnego determinuje efektywność tego procesu. Mimo wielu prac eksperymentalnych i teoretycznych, które zostały wykonane w ostatniej dekadzie, brak jest teorii, która w sposób całościowy wyjaśnia pochodzenie tych sił oddziaływania. Jedną z teorii, która opisuje oddziaływania hydrofobowe jest teoria kawitacji. Zgodnie z tą teorią, przyciąganie na dużej odległości jest spowodowane powstaniem gazowych kawern (cavities) między oddziaływującymi powierzchniami. Przedstawione w pracy badania zostały wykonane przy zastosowaniu techniki AFM (mikroskopu do pomiaru sił atomowych). Tę technikę użyto dla bezpośredniego pomiaru wielkości sił hydrofobowych między hydrofobową kulką polietylenu i dwoma powierzchniami ciał stałych o różnym stopniu hydrofobowości (polietylen i silanowana krzemionka). Wpływ różnych gazów rozpuszczonych w wodzie na wielkość sił oddziaływania został przebadany. Hydrofobowe siły długiego zasięgu były obserwowane dla wszystkich badanych przypadków. Zakres i wielkość tych sił był zależny od ilości rozpuszczonego gazu w wodzie. Krzywe obrazujące zmianę siły oddziaływania jako funkcję odległości, wskazują na tworzenie się gazowych kawern między dwoma powierzchniami. Otrzymane wyniki wspierają kawitacyjną teorię powstawania sił hydrofobowych.

SAMSON NG*, PIOTR WARSZYŃSKI**, MARIA ZEMBALA**,
KAZIMIERZ MAŁYSA**

COMPOSITION OF BITUMEN-AIR AGGREGATES FLOATING TO FROTH LAYER DURING PROCESSING OF TWO DIFFERENT OIL SANDS

Results of determination and analysis of the composition of bitumen-air aggregates floating to froth layer during processing two types of the oil sands: an average grade (11.1% bitumen Estuarine ore) and a low grade (7.2% bitumen Marine ore) are presented. Flux of the bitumen-air aggregates floating to the froth layer inside the Syncrude Research EXP Primary Separation Vessel was monitored and recorded on videotapes using the Luba Tube sampling technique. Sequences of the frames grabbed from these video recordings were analysed to determine the aggregate dimensions, shapes and rise velocities. On a basis of the aggregates' dimensions and rise velocities the composition of the aggregates was evaluated. Three reference state models were presented. In addition to the two models described in an earlier study, a new theoretical approximation (called model C) describing velocity of contaminated bubbles within a range of Reynolds numbers $0.2 < Re < 20000$ was developed. The model C was found to be the most suitable choice as a „reference state” necessary for the aggregate composition calculation. It was found that the average aggregate size and the amount of the bitumen carried to the froth layer depended on the grade of the oil sand processed. In the case the average grade oil sand the average value of the Feret diameter was of an order of 1 mm and the average aggregate contained ca. $8.6 \cdot 10^{-4}$ g of bitumen. In the case of a low grade oil sand the average value of the Feret diameter was lower (0.6 mm) and the average aggregate contained less bitumen (ca. $1.3 \cdot 10^{-4}$ g).

Key words: bitumen-bubble aggregate; aggregate composition, dimension and velocity

INTRODUCTION

In every flotation process grains of valuable mineral are transported to a froth layer in a form of bubble-grain aggregates. According to Leja (1982) the selective attachment of a hydrophobic particle to an air bubble in a flotation cell constitutes the most important act of the flotation process. As a result of this elementary act of flotation the stable bubble-grain aggregates are formed where the air bubbles act as

* Syncrude Research Center, Edmonton, Canada

** Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Cracow, Poland

carriers. Flotation kinetics and recovery depend on number, velocity and composition of the aggregates floating to the froth layer inside a flotation machine. High number of heavy loaded aggregates, i.e. having a lot of solids attached, will indicate high flotation kinetics and recovery. When there is no flow of the „loaded” aggregates then there is no flotation beneficiation. Thus, monitoring of the aggregate flow inside flotation cell can supply, besides information about mechanism of processes occurring beneath the froth layer, also a lot of useful practical information's about progress and possible outcome of the flotation process. Moreover, it can be used for comparison of performance of various flotation cells and for evaluation the optimum process conditions. It can be also used for obtaining information about the design of a separation vessel by comparison the aggregate's fluxes in various areas of the vessel. A method described in details recently (Małysa et al., 1998, 1999a) was used to monitor the flow of bitumen-air aggregates inside a flotation cell.

The paper presents results of analysis of the bitumen-air aggregates fluxes inside a separation vessel. Size, shape, rise velocities and composition of the aggregates floating to froth layer inside the primary separation vessel during processing of two different types of the oilsand were determined and compared. Relationship describing rise velocity of unloaded air bubbles of identical dimensions as the aggregates are needed as a „reference state” for calculation the mass of bitumen contained in the bitumen-bubble aggregates floating to the froth layer. A new (more general) model describing bubbles' velocity is introduced and a new method of calculation the mass of bitumen in the aggregates is presented in the paper.

THEORETICAL

To calculate the mass of bitumen contained in the bitumen-air aggregates a relationship describing rise velocity of unloaded air bubbles of identical dimensions as the aggregates is used as the „reference state”. In the presence of surface active components in the system the bubble contamination is inevitable. In our previous study (Małysa et al., 1999b) two models of bubble motion were used. The first, called model A, describes the motion of unloaded contaminated bubbles and is based on the empirical relationship developed by Clift et al. (1978). The terminal velocity of a rising contaminated bubble can be given as:

$$U = \frac{\mu}{\rho d} \left(\frac{g \mu^4 \Delta \rho}{\rho^2 \sigma^3} \right)^{-0.149} (0.94H^{0.757} - 0.857) \quad (1)$$

where

$$H = \frac{4}{3} \frac{g \Delta \rho d^2}{\sigma} \left(\frac{g \mu^4 \Delta \rho}{\rho^2 \sigma^3} \right)^{-0.149} \quad (2)$$

d is diameter of a bubble, ρ and μ are density and viscosity of a medium, $\Delta \rho$ is a density difference between the continuous medium and a bubble, σ is the surface tension and $g = 981 \text{ cm/s}^2$ is the gravity acceleration. The relationship (1) is valid only for:

$$2 < H < 59.3 \quad (3)$$

Assuming that in aqueous medium $\mu = 0.01 \text{ g/cm s}$, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ and $\sigma = 60 \text{ mN/m}$ the bubble velocity can be expressed as a function of its diameter and the density difference:

$$U = 49.29 \Delta \rho^{0.495} d^{0.514} - \frac{0.298}{\Delta \rho^{0.149} d} \quad (4)$$

where the bubble diameter d is expressed in cm, $\Delta \rho$ in g/cm^3 and U in cm/s. For the unloaded bubble ($\Delta \rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$) the restricting condition (3) can be written as:

$$0.052 \leq d \leq 0.28 \text{ cm} \quad (5)$$

As it can be concluded from Eqs. 2 and 3 for the partially loaded bubbles the range of applicability of the relationship (4) will be shifted towards bigger bubble sizes. For example for $\Delta \rho \approx 0.5 \text{ g/cm}^3$ the condition (5) will be given as: $0.06 \leq d \leq 0.4 \text{ cm}$.

The second model, referred to as Model B, was introduced after Masliyah et al. (1994). It describes the motion of non-contaminated bubble which surface is fully mobile. The rising velocity is obtained from the implicit relationship:

$$U = \left(\frac{g \Delta \rho d}{12 \rho} \frac{\text{Re}}{1 + 0.077 \text{Re}^{0.65}} \right)^{0.5} \quad (6)$$

where the Reynolds number Re is defined as:

$$\text{Re} = \frac{U d \rho}{\mu} \quad (7)$$

In the aqueous medium Eq. 6 assumes the form:

$$U = 9.04 \Delta \rho^{0.5} d^{0.5} \left(\frac{\text{Re}}{1 + 0.077 \text{Re}^{0.65}} \right)^{0.5} \quad (8)$$

Since the Eq. 6 is valid for $Re < 130$ its applicability is limited to relatively slowly rising small bubbles.

Taking into account rather serious limitations of these two models we propose here a new approach, referred to as the model C, which is based on the solution of the Oseen equation for the motion of objects in the viscous fluids (Landau and Lifszyc, 1992). The solution of this equation can be expressed in terms of the series expansion in Reynolds number. The drag coefficient defined as the ratio of the viscous drag force (in the steady state equal to the buoyancy force) acting on the moving object to the inertia force:

$$C_D = \frac{4F_D}{\pi \rho U^2 d^2} \quad (9)$$

can be approximated (Goldstein, 1929) by:

$$C_D = \frac{12}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re - \frac{19}{1280} Re^2 + \dots \right) \quad (10)$$

where the zero term of the expansion corresponds to the Stokes drag coefficient:

$$C_D = \frac{12}{Re} \quad (11)$$

It was found that already the linear correction term gives a fair approximation up to $Re = 2$. For higher Reynolds numbers the numerical solution of the Oseen equation has to be used. The interpolation formula (Goldstein, 1929) which provides a correct match with the exact solution of the Oseen equation and can be applied for a very broad range of the Reynolds numbers: $0.2 < Re < 20000$ can be written as follows:

$$C_D = \frac{12}{Re} \left(\frac{7}{6} Re^{0.15} + 0.02 Re \right) \quad (12)$$

Applying this interpolation formula we obtain for velocity of the contaminated bubbles:

$$U = \frac{\Delta \rho g d^2}{18 \mu} \left(\frac{7}{6} Re^{0.15} + 0.02 Re \right)^{-1} = 5450 \Delta \rho d^2 \left(\frac{7}{6} Re^{0.15} + 0.02 Re \right)^{-1} \quad (13)$$

Model C can be applied for the whole range of bubble diameters, rising velocities and degree of loading. Thus, it is not subjected to limitations as models A and B used previously. Therefore, model C being a theoretical approximation formula describing motion of contaminated bubbles seems to be the most suitable relationship to be used as the „reference state” for evaluation of the bitumen contents in the aggregates.

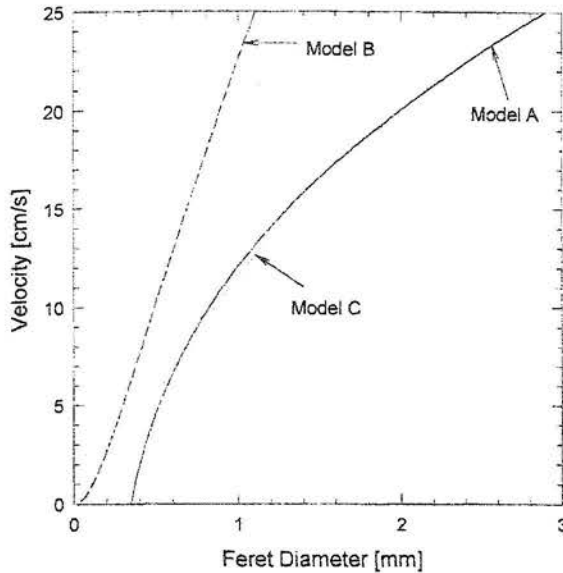


Fig. 1. Velocity as a function of diameter for contaminated (models A and C) and non-contaminated (model B) bubbles

Rys. 1. Prędkość bąbelki w obecności surfaktantów (modele A i C) i w czystej wodzie (model B) w funkcji średnicy bańki

Figure 1 presents the comparison of the dependence of the rising velocity of unloaded bubble on its Feret diameter, as calculated according to models A, B and C. It can be seen that for bubbles bigger than 0.6 mm models A and C predict almost identical rising velocity. However, the model A cannot be applied if the diameter of unloaded bubble is smaller than ca. 0.55 mm. Model B, describing motion of bubbles in absence of any surface active contaminants, predicts much faster motion than both A and C models for contaminated bubbles. Since in flotation some surface active contamination is always present model B can be used only for the smallest bubbles and should be treated as a upper limit of the feasible bubble velocity. Model C is not only in agreement with predictions of the model A for bubbles bigger than 0.6 but moreover, at the smallest bubble diameters the velocity values predicted by the Model C tend to reach values calculated from the Model B. This is also consistent with data presented by Clift et al. (1978) that velocities of bubbles in contaminated and pure water start to be similar at small diameters.

In the flotation an air bubble is a carrier transporting the attached material which generally has higher density than a continuous phase. Thus, the aggregate apparent density $\rho_{aggr.}$ is larger than air density ρ_{air} and smaller than density of the continuous medium. The total mass of any aggregate is a sum of the mass of air and the mass of bitumen $M_{bit.}$ contained in the aggregate and can be expressed (Malysa et al., 1999b) as:

$$M_{bit.} = \frac{\pi}{6} \rho_{bit.} d_{aggr.}^3 \left(1 - \frac{\rho_{bit.} - \rho_{aggr.}}{\rho_{bit.} - \rho_{air}} \right) \quad (14)$$

where $d_{aggr.}$ is the aggregate equivalent spherical diameter and $\rho_{bit.}$ is the bitumen density. The aggregate apparent density $\rho_{aggr.}$ was calculated from values of the apparent density difference $\Delta\rho$ between the continuous phase and the aggregate. The apparent density difference $\Delta\rho$, which caused lowering velocity of unloaded air bubble to the measured velocity of the bitumen-air aggregate, was found by solving the Eqs. 4, 8 and 13 of the Models A, B and C, respectively.

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out in a 0.51 m diameter Primary Separation Vessel (PSV) used in the 2 tonnes per hour Syncrude Research Exploratory Extraction Pilot, EXP, located in Edmonton, Canada. A schematic of the EXP bitumen extraction system is shown in Fig. 2.

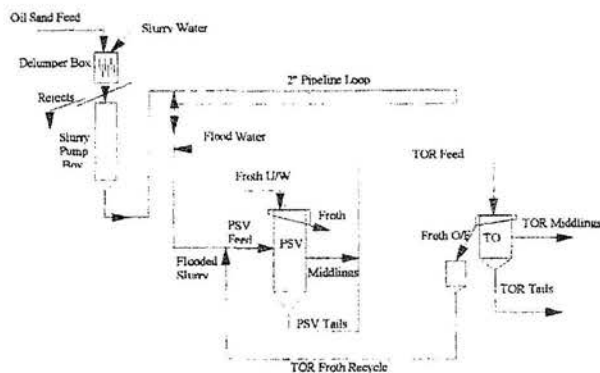


Fig. 2. A schematic of the Syncrude Research Exploratory Unit

Rys. 2. Schemat Syncrude Research Exploratory Unit (pilotowej instalacji badawczej)

Oil sand slurry containing oil sand, hot water and caustic was prepared using the delumper/mixing box. The 50 °C slurry was conditioned and transported by a 5.08 cm diameter pipeline. Flood water was added to the pipeline slurry before feeding to the separation circuit. The separation circuit configuration consisted of a circular PSV and a Tailing Oil Recovery (TOR) unit. During the experiments reported, the PSV was operating at a three stream output mode where PSV froth was the only product stream; PSV middlings and tailings were sent to TOR for further bitumen recovery. TOR was also operating in a three stream output mode where TOR froth was recycled and added to the PSV feed; TOR middlings and tailings were the two output streams containing majority of solids.

Flux of bitumen-air aggregates inside the Primary Separation Vessel was recorded and analysed during processing of two different oil sands: an average grade oil sand, which was an 11.1% bitumen Estuarine ore, and a low grade oil sand, which was a 7.2% bitumen Marine ore. Both oil sands were processed at their corresponding optimum operating conditions. In terms of chemicals addition no caustic was used for the average grade oilsand while 0.5 wt% of caustic was added for the low grade ore processing.

The Luba Tube used to record the aggregates flow was described in details previously (Malysa et al., 1999a). It consisted of an aluminium circular tube of inner diameter 5 cm having on the top a rectangular aluminium box 10x 11x 14.5 cm with three glass windows for the video camera recordings. The locked Luba Tube was immersed on a depth of 43 cm into the PSV, i.e. its bottom opening was located 43 cm from the lip of the PSV launder. The whole Tube was filled with a clean water before the bottom entrance of the Tube was opened to allow the species in the slurry to enter inside. The flux of the aggregates was recorded using Sony Video Camera at shutter speed 1/4000 s. The video recordings obtained on the Hi8 tape were re-recorded on the VHS High Grade Video Tape and analysed.

The obtained video recordings were digitised and analysed as described previously (Malysa et al., 1999a) using the SigmaScan Pro Automated Image Analysis and SigmaPlot Software's. Area, Feret diameter and shape factor were determined for the aggregates analysed. Feret diameter (d_f), or the equivalent circular diameter (Russ, 1995)

$$d_f = \left(\frac{4 \text{ Area}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (15)$$

is the diameter of a fictitious circular object that has the same area as the irregular object being measured. Shape factor (SF):

$$SF = \frac{4 \pi \text{ Area}}{\text{Perimeter}^2} \quad (16)$$

is a quantitative description of a particle non-sphericity - a perfect circle has a shape factor of unity, and a line has a shape factor approaching zero. The velocity $U_{aggr.}$ of an aggregate was calculated as:

$$U_{aggr.} = \frac{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}}{\Delta t} \quad (17)$$

where (x_2, y_2) and (x_1, y_1) are co-ordinates of an aggregate on frame „i+1” and „i”, respectively, and Δt is the time interval between the frames.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 presents examples of the frames grabbed from the video recordings of the aggregate fluxes during processing average (Fig. 3A) and low (Fig. 3B) grade oilsand. An image of a rod of diameter 1.58 mm is also inserted into the frames to show the absolute dimensions of the bitumen-air aggregates.

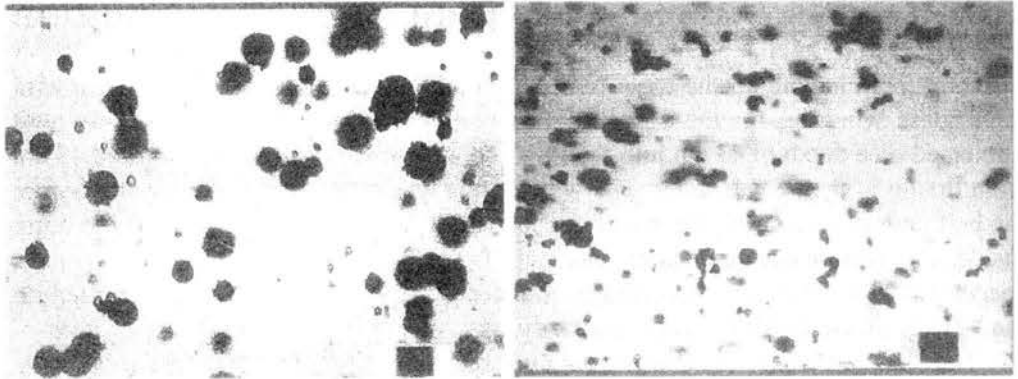


Fig. 3. Example of frames showing the aggregates floating during processing of an average (part A) and a low (part B) grade oilsand

Rys. 3. Przykładowe obrazy agregatów wypływających do warstwy piany podczas przeróbki piasków roponośnych o średniej (część A) i niskiej (część B) zawartości bituminu

A few important features can be observed immediately from Fig. 3: i) there was a wide range of the aggregates' sizes, ii) majority of aggregates had irregular shapes, iii) larger aggregates were flowing during processing average grade oilsand.

As illustrated in Fig. 3 a wide spectrum of the bitumen-air aggregates was observed on the recordings and these aggregates had various rising velocities. Therefore, to obtain information about the dependence of the aggregate rise velocity on the observation time and about velocity at the steady state flow, an average value of the aggregates rise velocity was calculated for every frame analysed at various observation times (Małysa et al., 1999a). Figures 4A and 4B present the aggregate average velocity as a function of the time of observation.

The average aggregate rise velocity initially decreases rapidly with observation time. Then, it reaches a plateau value characteristic for a steady state flow in the Luba Tube and at longer observation times it decreases further. This course of variation of the average aggregate rise velocity with the time of observation is related to the Luba Tube operation conditions as was described elsewhere (Małysa et al., 1998, 1999a). Empty and full points represent the data obtained in analysis carried out independently in Cracow and Edmonton labs. It is seen in Fig. 4 that the agreement is really good, especially taking into account that not the same sequences of frames were analysed in both labs. This good agreement is certainly related to a fact that the number of

aggregates analysed was very high (over 1000) and it shows that the obtained values of the average aggregate velocity are really representative and reliable. The aggregate average velocity at the steady state flow was 4.9 ± 1.4 and 4.5 ± 1.3 cm/s for the average (Fig. 4A) and low (Fig. 4B) grade oilsands, respectively. It is also worth to point out that the planned periods of the Luba Tube to be opened were 60s and 30s for the average and low grade oilsands, respectively. A similar time periods for the plateau values on the velocity vs. time dependencies were also found (c.f. Figs 4A and 4B). Taking into account that the Luba Tube opening mechanism was operated manually the agreement is remarkably good.

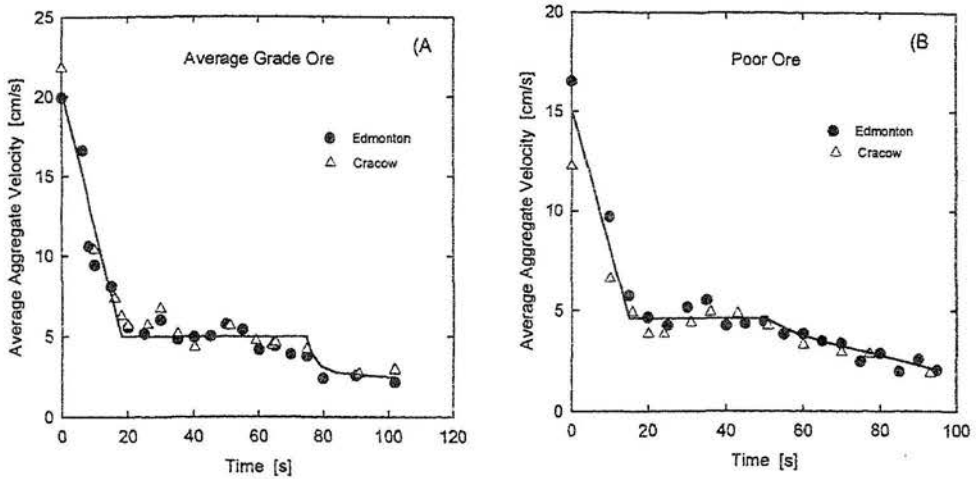


Fig. 4. Aggregate average velocity as a function of the observation time for average (part A) and low (part B) grade oilsand

Rys. 4. Średnia prędkość agregatów w funkcji czasu obserwacji dla piasków o średniej (część A) i niskiej (część B) zawartości bituminu

Figures 5A and 5B present values of the shape factor as a function of their Feret diameter for individual aggregates at the steady state flow. As described above a value of the shape factor quantifies degree of irregularities associated with the observed bitumen-air aggregate.

It is seen in Fig. 5 that a whole spectrum of aggregate shapes was observed in the Separation Vessel. Shape factor values fluctuated, especially in the case of smaller aggregates, from 1 (spherical shape) to 0 (linear shape). Average values of the shape factor were: 0.53 ± 0.24 and 0.54 ± 0.21 for average (Fig. 5A) and low (Fig. 5B) grade oilsands, respectively.

Figures 6-7 present histograms of the aggregates rise velocities and their Feret diameters.

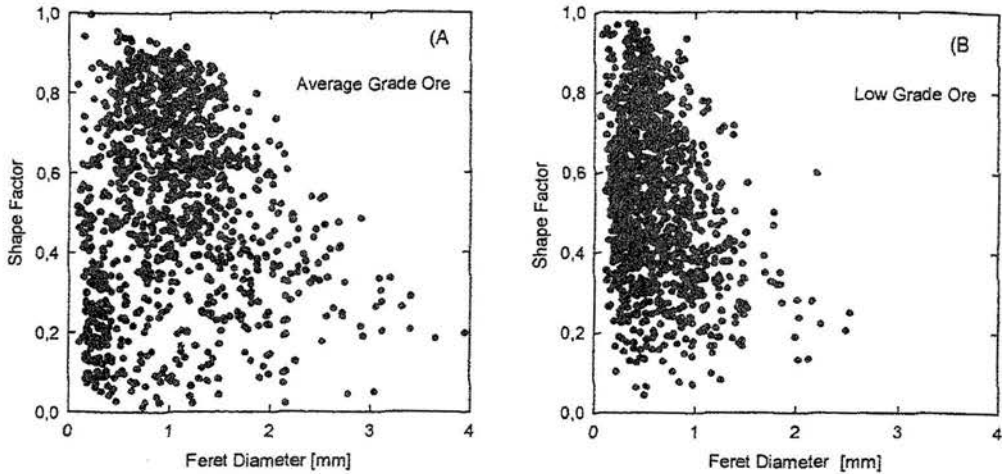


Fig. 5. Shape factor of individual aggregates as a function of their Feret diameter; part A - average, part B - low grade ore

Rys. 5. Parametr kształtu pojedynczych agregatów w funkcji ich średnicy Fereta: część A – ruda o średniej, część B – ruda o niskiej zawartości bitumenu

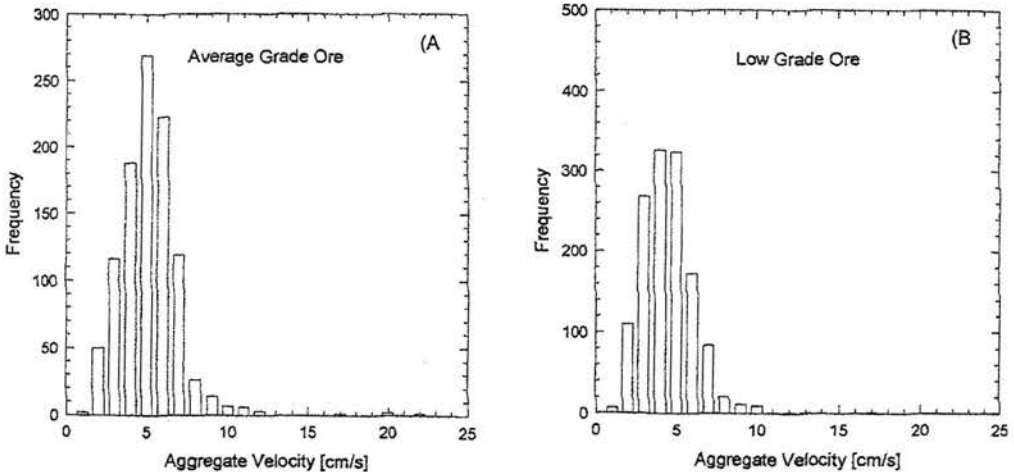


Fig. 6. Histograms of the aggregates rise velocities during processing of average (part A) and low (part B) grade oilsand

Rys. 6. Histogramy prędkości wypływania agregatów w trakcie flotacji piasków o średniej (część A) i niskiej (część B) zawartości bitumenu

It is seen in Figs 6A and 6B that majority of the aggregates had velocity within the range 2-7 cm/s. This is consistent with the fact reported above that the aggregate average velocity at the steady state flow was very similar during processing the both oilsands. Distribution of the aggregate sizes was, however, quite different. In the case of the average grade ore there was a lot of aggregates having dimensions up to 2 mm with an average of 1.0 ± 0.6 mm. In the case of the low grade ore the majority of the aggregates had Feret diameter not larger than 1 mm with an average of 0.61 ± 0.36 mm. Quantitative data showed in Fig. 7 confirm the qualitative observations from the grabbed frames (Fig. 3) that bigger aggregates floated during processing the average grade than during processing the low grade oilsand.

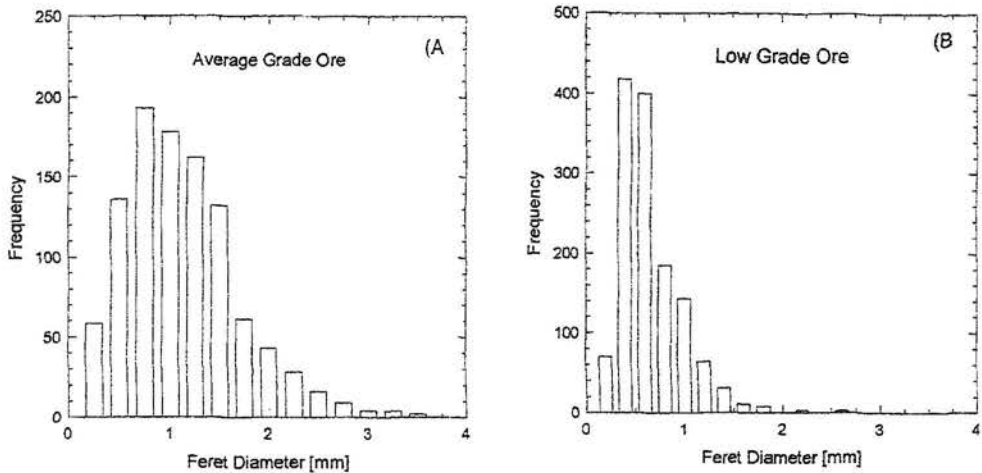


Fig. 7. Histograms of the aggregates Feret diameters during processing of average (part A) and low (part B) grade oilsand

Rys. 7. Histogramy średnic Fereta agregatów w czasie flotacji piasków o średniej (część A) i niskiej (część B) zawartości bitumenu

Previously (Małyśa et al., 1999b), a correlation between the average Feret diameter and rise velocity of the aggregates was used for determination of a mass of bitumen contained in the aggregate. Value of the average Feret diameter was determined as a mean value of the aggregate sizes measured on a given frame of the recording. However, a wide variety of the aggregate sizes and velocities was observed on practically every frame of the recordings. Moreover, number of aggregates was very different on various frames. Thus, values of the average Feret diameters were calculated from very different numbers of aggregates (on some of the frames there was only a few aggregates) and they showed rather high standard deviations. Moreover, if on a given frame there were only 1 or 2 big aggregates amongst overwhelming majority of the small ones then these large aggregates were not seen in

the analysis. Therefore, it was found more advantageous to group aggregates into size classes independent of observation time, i.e. from various frames (different observation times). The individual aggregates with dimensions differing by less than 0.4 mm were put into one class. Next, their mean value, which will be called thereafter as *class average Feret diameter*, was calculated. Then, a correlation between values of the class average Feret diameter and rise velocities of the aggregates was sought.

Figure 8 show the dependencies of the aggregate velocity on the class average Feret diameter for the aggregates of average (Fig. 8A) and low (Fig. 8B) grade oilsands.

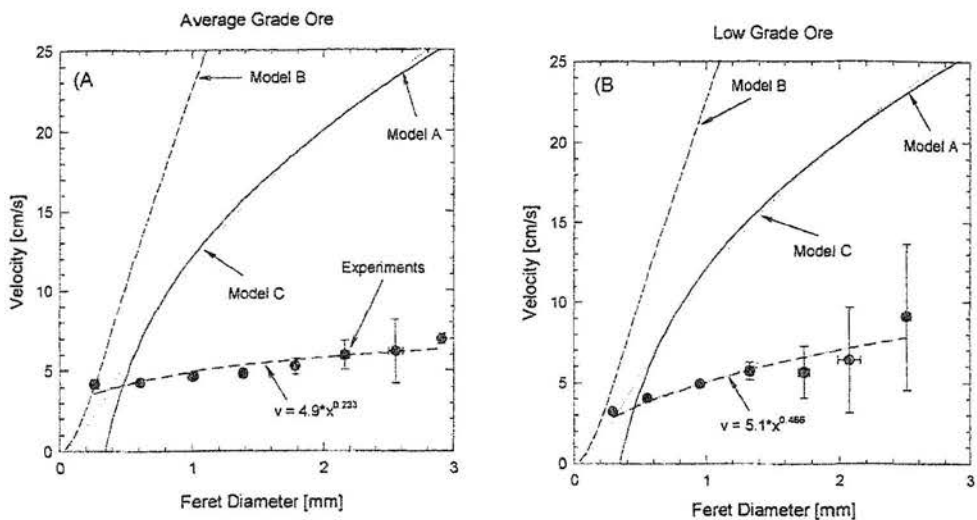


Fig. 8. Average velocity as a function of the class average Feret diameter. Points with bars present the experimental data for the aggregates of average (part A) and low (part B) grade oilsands. Lines show velocity of unloaded bubbles as calculated from the models A, B and C

Rys. 8. Średnia prędkość agregatów w funkcji ich średniej w klasie średnicy Fereta. Punkty z zaznaczoną wielkością błędą przedstawiają dane doświadczalne dla agregatów powstających przy przeróbce piasków o średniej (część A) i niskiej (część B) zawartości bituminu. Linie pokazują prędkość baniek bez bituminu (nieobciążonych) obliczonych z modeli A, B i C

Points with bars (showing standard deviations of velocity distribution within a class of the aggregate sizes) present the experimental data, while the lines are the fitted dependencies given, respectively, for average and low grade ores as:

$$U_{aggr.} = 4.9 x^{0.233} \quad (18)$$

and

$$U_{aggr.} = 5.1 x^{0.466} \quad (19)$$

where x is the class average Feret diameter. The dependencies of velocity of unloaded air bubbles on their dimensions are also shown in Fig. 8. Individual lines refer to the three models described above and are marked as: Model A (contaminated bubbles), Model B (clean bubbles), Model C (theoretical approximation for contaminated bubbles). The velocity of bitumen-air aggregate was lower than the velocity of an unloaded air bubble of identical diameter because bitumen entity attached to air bubble had density higher than the air and water densities.

The apparent density of a bubble-bitumen aggregate was found by the calculations of the density difference that caused lowering velocity of unloaded air bubble to the measured velocity of a bitumen-air aggregate of identical dimension. Velocity of unloaded air bubble is, as was described above, the „reference state” needed to determine the mass of bitumen contained in a bitumen-air aggregate. Thus, the mass of bitumen will depend on the choice of “reference state”.

Figure 9 presents dependencies of the aggregate apparent density on its Feret diameter obtained from the three models and illustrates how a choice of the “reference state” affects the apparent density. The aggregate apparent density was calculated from values of the apparent density difference $\Delta\rho$ between the aggregate and the continuous phase. The apparent density difference $\Delta\rho$, which caused lowering velocity of unloaded air bubble to the measured velocity of the bitumen-air aggregate, was found by solving numerically (in respect to $\Delta\rho$) the appropriate equations of the Models A, B, and C. Points in Fig. 9 show the values of the aggregate apparent density calculated from the measured velocity values for average grade oilsand, while the lines show the aggregate apparent density calculated on the basis of the regression line fitted to the measured velocity values (c.f. Fig. 8A).

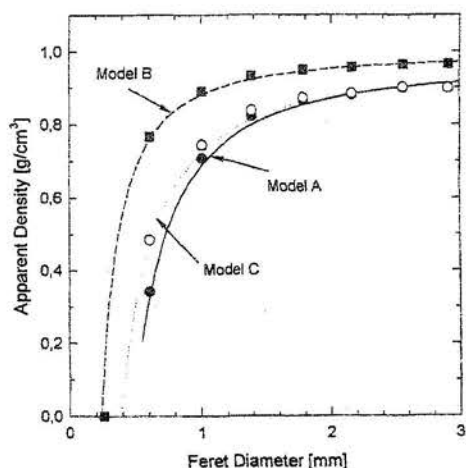


Fig. 9. The aggregate apparent density calculated from the models A, B and C as a function of the class average Feret diameter

Rys. 9. Efektywna gęstość agregatów obliczona na podstawie modeli A, B i C w funkcji ich średniej w klasie średnicy Fereta

It is seen in Fig. 9 that at diameters larger than 1.0 mm the calculated apparent density obtained from the Models A and C are identical. As expected, application of the Model B leads always to higher values of the aggregate apparent density.

Figure 10 presents the mass of bitumen contained in the bubble-bitumen aggregate as a function of the aggregate Feret diameter. The mass of bitumen was calculated (Eq.14) using values of the apparent density obtained from the Model C. As seen in Fig. 10 the mass of bitumen contained in the aggregate increased with the aggregate diameter and values from practically zero up to almost 0.005 g were found. It is seen also in Fig. 10 that the mass of bitumen contained in the aggregates floating during processing average and low grade oilsands were quite similar. This implies that bubbles of similar dimensions were introduced into the flotation cell and the increase in the aggregate dimensions was due to an increase in the amount of bitumen attached to the air bubbles.

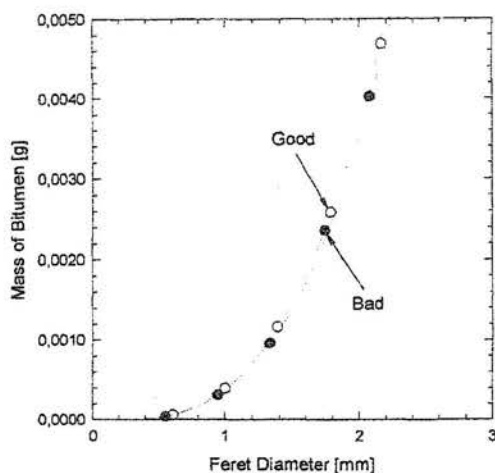


Fig. 10. Mass of bitumen contained in the aggregate as a function of the class average Feret diameter. Full and empty points refer to low and average grade oilsands, respectively

Rys. 10. Masa bituminu w agregacie w funkcji średniej w klasie średnicy Fereta. Punkty pełne i puste odnoszą się odpowiednio do piasków o średniej i niskiej zawartości bituminu

Fact that the mass of bitumen contained in an aggregate increases with the increasing aggregate diameter (Fig. 10) does not mean that majority of bitumen was transported to the froth layer by the largest aggregates because their population was relatively small (see Fig. 7). Therefore, these results need to be considered in a reference to the relative population of the aggregates of various size classes. Figures 11A and 11B present the histograms of the mass of bitumen transported to the froth layer by various classes of the aggregate sizes during processing average (Fig. 11A) and low (Fig. 11B) grade oilsands. Fraction of the bitumen F_{bit} transported by a given class of aggregates was calculated as:

$$F_{bit} = \frac{M_i N_i}{\sum_k M_i N_i} \quad (20)$$

where N_i is the number of aggregates in a given i -class size, M_i is the mass of bitumen carried by aggregates of the i -class size, and k is number of the class sizes.

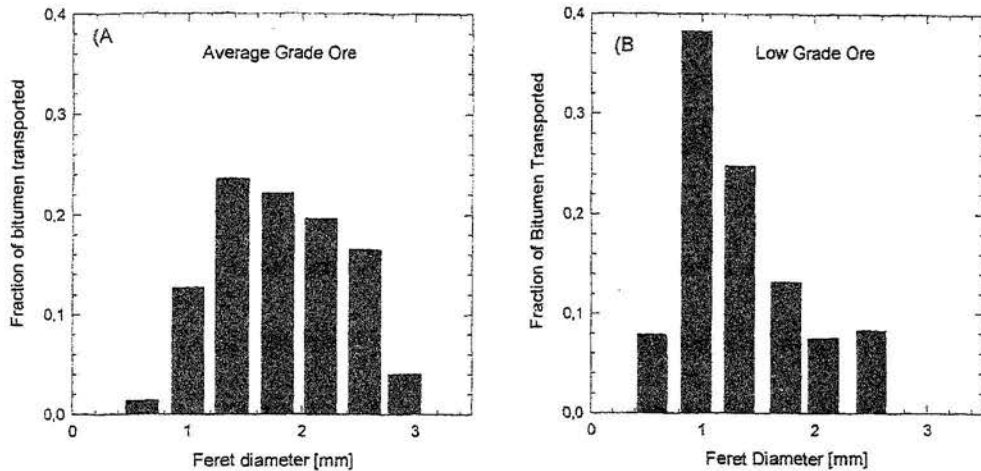


Fig. 11. Histograms of the mass of bitumen transported to the froth layer by various classes of the aggregate sizes. Part A - average, part B - low grade ore

Rys. 11. Histogramy masy bituminu przenoszonego do warstwy piany przez agregaty o różnych klasach wielkości. Część A – ruda o średniej, część B – ruda o niskiej zawartość bituminu

It is seen in Fig. 11A that during processing of the average grade ore the majority of the bitumen was transported to the froth layer by the aggregates of dimensions ca. 1.5 mm, and over 95% by aggregates of dimensions within the range 1.0 - 2.8 mm. In the case of the low grade ore (Fig. 11B) the majority of the bitumen was transported by smaller aggregates of dimensions below 1.5 mm.

Every aggregate consists of bitumen and air, where the air bubble acts as a carrier. On the basis of the aggregate diameter and mass of bitumen the equivalent diameters of air bubble and bitumen contained in the aggregate can be calculated as described elsewhere (Małysa et al., 1999b). Figure 12 presents comparison of the equivalent diameters of bitumen particle and air bubble making-up the bitumen-air aggregate.

It is seen in Fig. 12 that the equivalent diameter of bitumen contained in an aggregate is of a similar order of magnitude as the bubble diameter. This is a most striking difference in comparison to metal ores flotation where grain dimensions (Trahar, 1981) are normally many times smaller than the bubble size (Yoon and Luttrell, 1989). However, it should be remembered that bitumen density (1018 kg/m^3) is only slightly higher than water, while density of metal ores is always much higher. Flotation limit for coarse particles (Ralston, 1992) is inversely proportional to the density difference between the particle and water. Due to low bitumen density, air

bubbles can carry larger bitumen particles up. It is worthy to note that, as can be seen in Fig. 12, the air bubbles smaller than 0.4 mm didn't carry any bitumen

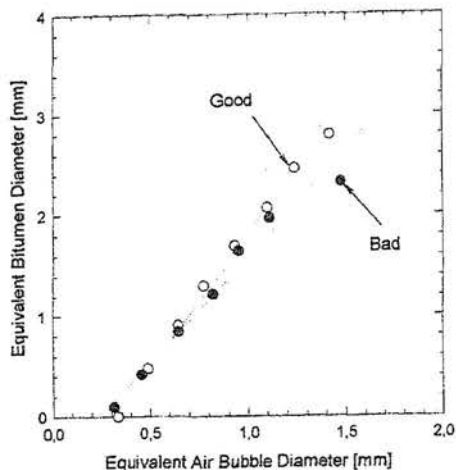


Fig. 12. The equivalent diameter of bitumen entity as a function of the equivalent diameter of air bubble associated with the bitumen-air aggregate

Rys. 12. Równoważna średnica cząstki bituminu w funkcji równoważnej średnicy bańki tworzącej agregat

Figure 13 presents the equivalent air bubble diameters as a function of the aggregate Feret diameter.

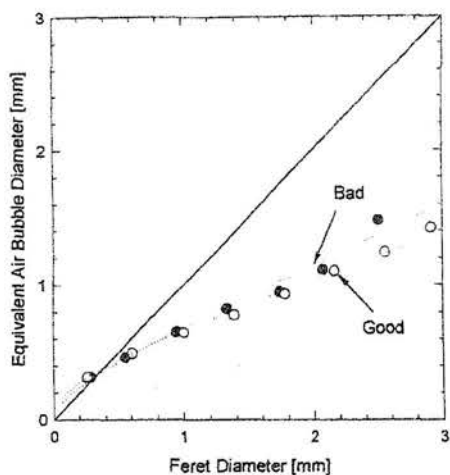


Fig. 13. The equivalent diameter of air bubble as a function of the aggregate Feret diameter. Full line with the slope equal to 1 represents the unloaded air bubbles

Rys. 13. Równoważna średnica bańki w funkcji średnicy Fereta agregatu. Pełna linia o nachyleniu równym 1 przedstawia nicobciążoną bańkę

Solid line in Fig. 13 is the line 1:1, i.e. it shows variations of the equivalent bubble diameter with the aggregate Feret diameter for the hypothetical case of the „aggregates” consisting of air only. Thus, deviations from the line 1:1 indicate how much the aggregates were loaded with bitumen (solids). Larger deviations implied that more bitumen was contained in these aggregates. As can be seen in Fig. 13 the deviations increase with increasing diameter of the aggregate and the deviations are of

similar magnitude for the both grades of the oilsand. Thus, the aggregates of identical dimensions were loaded in a similar degree with bitumen, but in the case of low grade ore the population of big aggregates was much smaller. In terms of bitumen recovery the low grade oilsand had recovery significantly lower than the average grade oilsand. Average mass of bitumen transported by an average single aggregate in the case of average grade oilsand was $8.6 \cdot 10^{-4}$ g. This is a mean value from a population of 1020 aggregates analysed. In the case of the low ore the average (from the population of 1336 aggregates analysed) mass of bitumen transported by a single aggregate was $1.3 \cdot 10^{-4}$ g.

CONCLUSIONS

Monitoring of the aggregate fluxes inside a flotation cell can supply important information about progress of the separation process, performance of the cell, and the type of the ore processed.

A new, more general, model (Model C) describing rise velocity of unloaded bubbles in contaminated water was presented. This model was used as a „reference state” for calculation of mass of bitumen contained in the aggregates on the basis of the known sizes and rise velocities of the bitumen-air aggregates floating to froth layer.

It was found in analysis of the aggregates floating inside a flotation cell during processing 2 different ores that the amount of the bitumen in ore was straightforward reflected by the size of the aggregates floating to the froth layer and the average mass of the bitumen contained in the aggregates.

In the case of the average grade oilsand the average mass of bitumen, $M_{b,av}$, contained in an average aggregate was $8.6 \cdot 10^{-4}$ g - and the average aggregate size was 1.0 ± 0.6 mm. In the case of low grade oilsand the average size of the aggregates was smaller (0.61 ± 0.36 mm) and the average mass of bitumen contained in the average aggregate was smaller ($M_{b,av} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ g). Simultaneously, the aggregate average shape factors were very similar (0.53 and 0.54) for both oilsands indicating that the aggregate shapes were rather far away from the spherical shape. Thus, dimensions of the aggregates and their shape factors can be considered as a quick tentative information about mass of the bitumen carried in the aggregate inside the Separation Vessel.

Analysis of the aggregate sizes and their shape factors in different experiments can be used for evaluation of a progress of the separation process under different conditions. If the conditions of aeration were identical in the analysed experiments then larger aggregate sizes would indicate that more bitumen was transported to the froth layer.

Acknowledgements

The authors are grateful to Syncrude Canada Ltd. for permission to publish the findings and the financial support. The authors thank P. Abel, M. Barańska, W. Jansen, R. Lynkowski and A Szenthe for their skilfull assistance at various stages of the work.

REFERENCES

- CLIFT R., GRACE J.R., WEBER M.E., 1978, *Bubbles, Drops and Particles*, New York San Francisco London, Academic Press, 221.
- GOLDSTEIN S., 1929, *The Steady Flow of Viscous Fluid past a Fixed Spherical Obstacle at Small Reynolds Number*, Proc. Roy. Soc. A, **123**, 225.
- LANDAU L., LIFSZYC E., 1992, *Hydrodynamika*, Warszawa, PWN (polish edition).
- LEJA J., 1982, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, New York and London, Plenum Press.
- MAŁYSA K., NG S., CZARNECKI J., MASLIYAH J., 1998, *The Method of Determination of Sizes, Rise Velocities and Composition of Aggregates Floating to Froth Layer*, Physicochem. Problems Min. Processing, No.32, 91.
- MAŁYSA K., NG S., CYMBALISTY L., CZARNECKI J., MASLIYAH J., 1999 a, *A Method of Visualization and Characterization of Aggregates Flow Inside a Separation Vessel. I. Size, Shape and Rise Velocity of the Aggregates*, Intern. J. Mineral Process., **55**, 171.
- MAŁYSA K., NG S., CZARNECKI J., MASLIYAH J., 1999b, *A Method of Visualization and Characterization of Aggregates Flow Inside a Separation Vessel. II. Composition of the Air-Bitumen Aggregates*, Intern. J. Mineral Process., **55**, 189.
- MASLIYAH J.H., JAUHARI R., GRAY M.R., 1994, *Drag Coefficient for Air bubbles Rising Along an Inclined Surface*, Chem. Enging. Sci., **49**, 1905.
- RALSTON J., 1992, *The Influence of Particle Size and Contact Angle in Flotation* [in:] J.S.Laskowski and J.Ralston (Eds) *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier, 203.
- RUSS J.C., 1995, *The Image Processing Handbook - 2nd Edition*, CRC Press, Inc., 511.
- TRAHAR W.J., 1981, *A Rational Interpretation of the Role of Particle Size in Flotation*, Int. J. Miner. Process., **8**, 289.
- YOON R.-H., LUTTREL G.H., 1989, *The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation*, Mineral Process.and Extractive Metall. Review, **5**, 101.

Ng S., Warszyński P., Zembala M., Małysa K., Skład agregatów bitumin-bańka wypływających do warstwy piany w procesie przeróbki dwóch różnych piasków roponośnych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 143-161 (w jęz. angielskim)

W pracy przedstawiono wyniki badań rozmiarów, kształtu, szybkości oraz składu fazowego agregatów wypływających do warstwy piany w trakcie przeróbki piasków roponośnych o średniej (11.1% - ruda Estuarine) oraz niskiej (7.2% - ruda Marine) zawartości bituminu. Strumień agregatów bitumin-bańka płynących wewnątrz komory flotacyjnej był monitorowany przy zastosowaniu metody próbkowania w aparacie Luba Tube [Małysa et.al., 1999a] i rejestrowany na taśmach video. Pomiary wykonano w trakcie przeróbki piasków bitumicznych w instalacji pilotowej Syncrude Research Separation Vessel. Komora flotacyjna (Primary Separation Vessel) miała średnicę 0.51 m i przerabiano w niej 2 tony rudy na godzinę. Sekwencje zarejestrowanych na taśmach video obrazów wypływających agregatów zamieniono na obraz cyfrowy i analizowano przy pomocy odpowiedniego komputerowego programu analizy obrazu [Małysa et.al., 1999b]. W pomiarach tych wyznaczono rozmiar, kształt i szybkość wypływania agregatów do warstwy piany. Na podstawie wyznaczonych rozmiarów agregatów oraz ich szybkości wypływania obliczono skład fazowy agregatów bitumin-bańka, tj. zawartości gazu i fazy stałej. Dla wyznaczenia masy bituminu zawartej w agregatach bitumin-bańka niezbędna jest znajomość prędkości wypływania pustych baniek o identycznych rozmiarach. Przedstawiono trzy modele charakteryzujące ruch nieobciążonej bańki. Do opisanych wcześniej dwu modeli zachowania bańki w środowisku zanieczyszczonym substancjami powierzchniowo-aktywnymi i w czystej wodzie zaproponowano trzeci (tzw. model C), który prezentuje ruch bańki w szerokim zakresie liczb Reynoldsa $0.2 < Re < 20000$ w obecności zanieczyszczeń substancjami powierzchniowo-aktywnymi. Wykazano, że model C stanowi najodpowiedniejszy „stan odniesienia” konieczny do wyznaczenia składu agregatów. Wykazano, że średnia wielkość agregatów i ilość bituminu wynoszonego do warstwy piany zależały od jakości przerabianego piasku roponośnego. W przypadku piasku o średniej zawartości bituminu średnia wartość średnicy Fereta agregatów była rzędu 1 mm, a średni agregat zawierał około $8.6 \cdot 10^{-4}$ g bituminu. W przypadku piasku uboższego w bitumin średnia wartość średnicy Fereta była mniejsza (0.6 mm) i średni agregat zawierał mniej bituminu (około $1.3 \cdot 10^{-4}$ g).

SZILVESTER PETHŐ*, M. M. TARSHAN**

A NEW EFFICIENCY INDEX FOR THE EVALUATION OF SEPARATOR PERFORMANCE

Separator performance is evaluated by the so-called separation efficiency. The concept of efficiency in mineral dressing operations must be interpreted with considerable care. Although qualitative use of term efficiency is valid and useful, difficulties arise in expressing it quantitatively because two conflicting criteria, grade and recovery are normally involved in its evaluation. It is undesirable to express efficiency as a single value, even though this is frequently done in practice, since there are strictly speaking an infinite number of combinations of grade and recovery that can give that one value. Inefficiencies in processes can be attributed to three broad sources: mineral limitations as represented by the separability curves, equipment limitations (which prevent the maximum separation indicated by the separability curves), and human failure to minimize these inefficiencies. In the present paper, the efficiency of two-constituents separation process has been examined. The separation process has been evaluated by comparing the sharpness factor of the actual, the absolutely efficient and the absolutely inefficient operations.

INTRODUCTION

Mineral processing is concerned primarily with the separation of mineral particles based on variations in size or composition. Separation is brought about by suspending the particles in a medium and passing the suspension through an appropriate piece of equipment termed a separator. There a suitable force is applied to the particles; and because the materials have different properties depending on their composition or size, they are affected to varying degrees by the applied force (Figure 1). Those that are moved by the force have a positive response, those unaffected a negative response. Obviously liberation is a prerequisite for perfect separation, although in most cases the ideal of complete liberation may not be practical (Kelly 1982).

For convenience, a separation can be considered to depend on three factors: the properties of the minerals, separator characteristics, and production requirements of grade and recovery. Some mineral properties that may be exploited are size, shape, density, magnetic susceptibility, electrical conductivity, or surface properties.

* Department of Process Engineering, Faculty of Mining Engineering., University of Miskoc, Hungary

** Department of Mining and Metallurgy, University of Assiut, Egypt

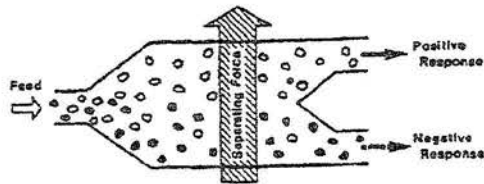


Fig. 1. The basic principle of a separator

Rys. 1. Podstawowe zasady działania separatora

A separation process ideally is one that exploits a single mineral property, although in practice this situation is not achieved, thereby placing a limit on the separation. Sometimes the desired constituent is an element that occurs in more than one mineralogical form in the ore, and it may be necessary to use a different separator to recover each mineral. Since particles are normally produced by a size reduction process, any set of particles will have a range of particle sizes. To give a quantitative measure of the property that is being exploited for the purpose of separation, the value of the property of an individual particle is termed β . The critical value of the property that determines the response (or split) in the equipment is called the separator setting β (Kelly 1982).

As illustrated in Figure 2, the range of property values of a given set may be presented as frequency or cumulative curves. These curves have been applied mostly to specific gravity separations, and because they were originally used to study coal washing, they are often referred to as washability curves (Coe 1938). However, since they represent the mineral property characteristics and can be applied to most separations, they are better termed separability curves.

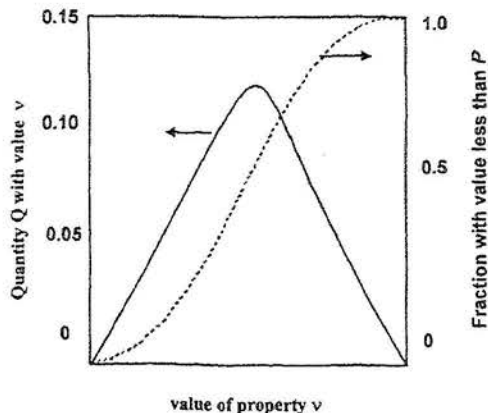


Fig. 2. The cumulative and frequency forms of the separability curve of a set of particles

Rys. 2. Wykres krzywych kumulacyjnej i częstości procesy separacji zbioru ziaren

It must always be remembered that the separation predicted from separability curves represents the maximum separation that can be achieved on the material as it exists by exploiting that articular property. If the separation is unsatisfactory, use of an alternative device exploiting the same property will generally not improve the separation because the maximum separation is limited by the properties of the particles alone. In practice, engineering limitations means that a separator never achieves the maximum separation indicated by the separability curves, but since there may be differences in the degree to which different separators approach the maximum separation, one may give a better performance than another.

In the present paper, the efficiency of two-constituents separation process have been examined. The separation process has been evaluated by comparing the sharpness factor of the actual, the absolutely efficient and the absolutely inefficient separation operations.

METHOD DEVELOPMENT

Imperfection in the performance of any real separation equipment can be characterized by the separation efficiency. A single-stage separational apparatus can be schematically drawn as in Figure 4, where: M is the mass flow of the feed (in kgs^{-1}), M_c is the mass flow rate of the coarse material in the underflow (in kgs^{-1}) and M is the mass flow rate of the fine material in the overflow (in kgs^{-1}). The total mass of the feed must be equal to the sum of the total masses of the products if there is no accumulation of material in the equipment, (Svarovsky 1977), i.e.

$$M = M_c + M_f \tag{1}$$

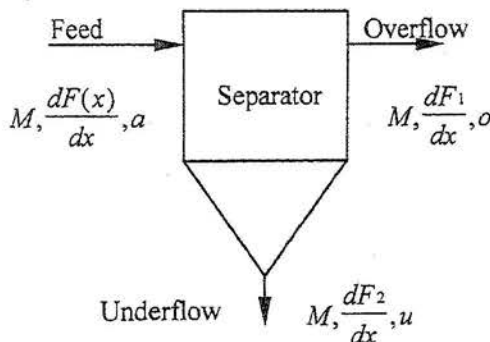


Fig. 3. Schematic diagram of a separator

Rys. 3. Schemat separatora

Mass balance must also apply to any size fractions present in the feed if there is no change in particle size of the solids inside the separator (no agglomeration or comminution). Hence for particles of size between x_1 and x_2 .

$$(M)_{x_1/x_2} = (M_c)_{x_1/x_2} + (M_f)_{x_1/x_2} \quad (2)$$

and also for each particle size x present in the feed:

$$(M)_x = (M_c)_x + (M_f)_x \quad (3)$$

If the property (the physical characteristic of the grains to be separated) at which the separation process will be conducted is denoted by X , the distribution and probability density (frequency) functions of the raw material (i.e. the feed to the separator) are $F(X)$ and $f(X)$, then the mass yield of concentrate (m) and tailing products (m_t) in the interval X and $X + dX$ is related to $f(X)$ as follows (Pethő, 1982)

$$F(X)dX = m_c f_c(X)dX + m_t f_t(X)dX; X_{\min} < X < X_{\max} \quad (4)$$

and

$$\int_{x_1}^{x_2} f^{x_2} f(X)dX = m_c \int_{x_1}^{x_2} f^{x_2} f_c(X)dX + m_t \int_{x_1}^{x_2} f^{x_2} f_t(X)dX, \\ X_{\min} \leq X < X \leq X_{\max} \quad (5)$$

where: $m_c = F(X)$, $m_t = 1 - F(X)$

Knowing the distribution and frequency functions, the average quality of the raw material and of the products can be calculated

$$\bar{X} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f^{x_{\max}} f(X)XdX = X + \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f^{x_{\max}} [1-F(X)]dX \quad (6)$$

$$\bar{X} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f^{x_{\max}} f(X)XdX = X_{\min} + \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f^{x_{\max}} [1-F(X)]dX \quad (7)$$

and

$$\bar{X} = \int_{x_a}^{x_f} f^{x_{\max}} f(X)XdX = X_a + \int_{x_a}^{x_f} f^{x_{\max}} [1-F_t(X)]dX \quad (8)$$

where X_{\min} and X_{\max} is the minimum and maximum content of the feed material- the range of the feed material. X_a and X_f is the lower and upper limit of separation process.

Thus, if the range of separation is Z

$$Z = X_f - X_a \quad (9)$$

Both the two products of the separation process contain particles having the property

$$X_a < X < X_f.$$

The characteristic of separation is the equalizing parameter $\eta(X)$ which can be determined from the following relationship (Pethő, 1982).

$$\eta(\bar{X}) = X = \sum_{i=1}^n T_i \Delta X_i \quad (10)$$

where $\eta(\bar{X})$ is the expected value of the partition function $T(X)$, i the number of products; $i = 1, 2, n$ and ΔX_i is the property interval (e.g. specific gravity, particle size, metal content, ash content, ..., etc). At this value of X , the error area with respect to the two products are equal. Thus, the mass of the particles m_{pl} with the property X larger than $\eta(X)$, in the fine product (m_f), and the mass of the particles (m_{ps}) with the property X smaller than $\eta(X)$ in the coarse product (m_c) are equal, i.e.

$$m_{ps} = m_{pl} = m_{ls} \quad (11)$$

These defective material fractions characterizes the sharpness of the separation and can be calculated from the following relationship:

$$m_{ls} = \overline{m_c} \int_{x_a}^{x_f} f_c(X) dX = m_t \int_{x_a}^{x_f} f_t(X) dX \quad (12)$$

Mathematically, the equalizing parameter $(X)=X$, is the first moment of the distribution $T(X)$. The absolute sum of the first moments of the defective mass fraction (the misrouted particles) with a property smaller than X (where $X_a < X < X_f$) in the product m_c , and that with a property greater than X ($X_a < X < X_f$) in the product m_t , is minimum at the equalizing parameter X . Consequently, the absolute value of the first moments of the defective material at X can be used as a measure of the sharpness of the separation process

$$\begin{aligned} M_{ls} &= m_c \int_{x_a}^{x_f} f_c(X)(X - \bar{X}) dX + m_t \int_{x_a}^{x_f} f_t(\bar{X})(X - \bar{X}) dX \\ &= m_c \int_{x_a}^{x_f} [1 - F(X)] dx + m_t \int_{x_a}^{x_f} F_t(X) dX \end{aligned} \quad (13)$$

CLASSIFICATION OF THE SEPARATION PROCESS

Theoretically, the separation process may have two extreme cases- in one case the separation is absolutely efficient (AES), in the other it is absolutely inefficient (AIS). With an absolutely efficient separation, the result (at the equalizing parameter) is mass yields equal to that of the real operation and the products of the separation process do not contain misrouted particles. Using the distribution and frequency function of the raw material, the average quality of the products \bar{X}_t^{AES} and \bar{X}_c^{AES} can be determined.

$$\bar{X}_t^{AES} = 1 / m_t \int_{x_a}^{x_f} f_t(\bar{X}) dX = X_{min} + \int_{x_a}^{x_f} [1 - 1/m_t F(X)] dX \quad (14)$$

and

$$\bar{X}_c^{AES} = 1/m_c \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) dX = \bar{X} + 1/m_c \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} [1-F(X)] dX \quad (15)$$

For the absolutely efficient separation of the product m_t : $m_t f_t^{AES}(X) = f(X)$ if $X_{\min} < X < X$ and its $f_t^{AES}(X) = 0$ if $X > X$. For the other product m_c : $m_c f_c^{AES}(X) = f(X)$ if $X < X < X_{\max}$ and $f_c^{AES}(X) = 0$ if $X < X$. (Pethő, 1972).

Since the products do not contain misrouted particles, the values of the parameters which can be determined from Equations 12 and 13 are zero, i. e. $m_{ls} = 0$ and $M_{ls} = 0$.

If the separation zone ($z = X_f - X_a$) is equal to the range of the raw material ($X_{\max} - X_{\min}$), then, there is no separation according to the quality of the particles to be separated. Thus, the density and distribution functions of the separation products and also their average qualities are exactly the same as those of the raw material. Such a separation process is defined as absolutely inefficient (AIS).

The proportion of the misrouted particles in the separated products is given by the relationship:

$$m_{ls}^{AIS} = m_c \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) dX = m_t \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) dX \quad (16)$$

Taking into account that $\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) dX = m_t$, the defective material fraction can be calculated directly from the yields.

$$m_{ls}^{AIS} = m_c m_t = m_t (1 - m_t) \quad (17)$$

The sum of the first moments with respect to the equalizing parameter for the absolutely inefficient separation process is

$$\begin{aligned} M_{ls}^{AIS} &= m_c (\bar{X}_{\max} - X) + \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) F(X) dX - m_c \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(X) F(X) dX \\ &= \bar{m}_c m_t (\bar{X}_c^{AES} - X_t^{AES}) \end{aligned} \quad (18)$$

NEW INDEX OF THE SEPARATION PROCESS

The object of mineral processing, regardless of the methods used, is also the same, i.e. to separate the minerals into two or more products with the values in the concentrates, the gangue in the tailings, and the locked particles in the middlings. Such separations are, of course, never perfect, so that much of the middlings produced are, in fact, misplaced particles, i.e. those particles which ideally should have reported to the concentrate or the tailings (Pethő, 1972).

The index used to represent the efficiency of the separation process must comply with several requirements. It is of great importance that this efficiency index should (1) be applicable to any physical separation irrespective of the machinery used (2) result in 1 or 100% values for absolutely efficient separation and zero for absolutely

inefficient separation (3) be a function of the quantity and the composition of the raw material and the products and (4) have a physical meaning and its calculation should have no difficulties. The evaluation of the real separation process (actually occurring in practice) can now be determined from the parameters, previously discussed, concerning the absolutely efficient and inefficient separation, since the real separation lies between these two extremes (Figure 4).

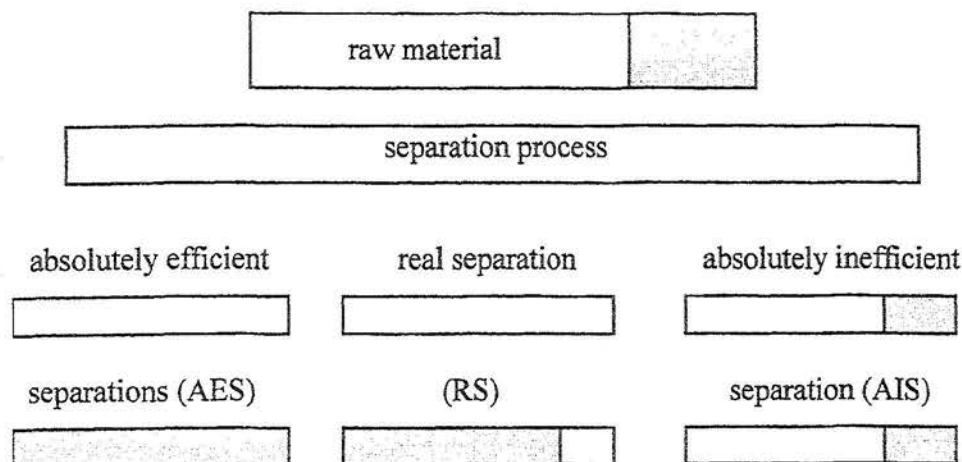


Fig. 4. Different possibilities of separation process

Rys. 4. Różne możliwości procesu separacji

To evaluate the separation operation under question, its efficiency parameter must be compared with those of an absolutely efficient and inefficient separation. The separation operation is the more efficient, the more it approaches the theoretical one, and is the less efficient, the nearer is to the absolutely inefficient. This definition can be formulated as follows.

$$\begin{aligned} \text{Efficiency index} &= [(\text{real separation parameter}) - (\text{parameters of absolutely inefficient} \\ &\quad \text{separation})] \div [(\text{parameters of absolutely efficient separation}) \\ &\quad - (\text{parameters of absolutely inefficient separation})] \\ &= (RS - AIS)/(AES - AIS) \end{aligned} \quad (19)$$

Based on the above definition, the following efficiency indices (α) and (λ) can be calculated in terms of the proportion of the defective material and of the sum of the first moments with respect to the equalizing parameter, respectively.

$$\alpha = \frac{m_{1s} - m_{1s}^{AIS}}{m_{1s}^{AES} - m_{1s}^{AIS}} = 1 - \frac{m_{1s}}{m_{1s}^{AIS}} = 1 - \frac{m_{1s}}{m_1 m_s} \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{m_{1s} - M_{1s}^{AIS}}{M_{1s}^{AES} - M_{1s}^{AIS}} = 1 - \frac{M_{1s}}{M_{1s}^{AIS}} \quad (21)$$

where: $m_{1s}^{AES} = 0$ and $M_{1s}^{AES} = 0$

Starting out from the proportion of the defective material of any product, the value of the index α can be calculated according to equation 12. For the product m_c , the perfect material fractions of the real, absolutely efficient and absolutely inefficient separations are $m_c - M_{1s}$, m_c and $m_t - M_{1s}^{AIS}$, respectively. Similarly those for the product m_t (in the above order) are $m_t - M_{1s}^{AES}$, m_t and $m_t - M_{1s}^{AIS}$.

The sum of the mass fractions of the two products are, in the former order, $1 - 2 M_{1s}^{AES}$, 1 and $1 - 2 M_{1s}^{AIS}$. Therefore, the index α is the complimentary yield of the defective material of the separation products referred to the absolutely inefficient separation and at the same time α is the yield of the real perfect mass fraction related to the absolutely efficient separation. In the case of an absolutely efficient separation the mass yield is in both cases, 1 .

A new interpretation of the sums of first moments can be obtained (Equations 22 and 23) by rearranging Equation 13. (Pethő, 1972).

$$\overline{M}_{1s} = (X_c - X_c) \overline{m}_c - (X_c^{AES} - X_i) m_t \quad (22)$$

$$M_{1s} = (\overline{X}_t^{AES} - X_i) m_t - (\overline{X} - X_t^{AES}) m_t \quad (23)$$

X_i is arbitrarily chosen, but after the choice is made, it remains constant.

In this case, M_{1s} is the difference of the first moments with respect to X_i . Thus, it takes into account the average qualities of the real and of the absolutely efficient separation. Therefore, M_{1s} is not only the error moment of separation characterizing the given separation (Mayer 1967 and Mayer 1971) but permits the comparison with the absolutely efficient separation for any separation product. In connection with the efficiency index (Equation 21) it is useful to rewrite equations 13, 22 and 23 as follows:

$$M_{1s} = m_c (\overline{X}_c - \overline{X}_c^{AES}) \quad (24a)$$

$$M_{1s} = m_t (\overline{X}_t^{AES} - \overline{X}_t) \quad (24b)$$

$$M_{1s}^{AIS} = m_c (\overline{X} - \overline{X}_c^{AES}) \quad (25a)$$

$$M_{1s}^{AIS} = m_t (\overline{X}_t^{AES} - \overline{X}) \quad (25b)$$

Introducing the former moment sums into Equation 13, the efficiency index can be directly calculated as follows:

$$\lambda = \frac{\bar{X} - \bar{X}_t}{\bar{X} - \bar{X}_t^{\text{AES}}} = \frac{\bar{X} - \bar{X}_c}{\bar{X} - \bar{X}_c^{\text{AES}}} \quad (26)$$

Starting from this efficiency index the average quality of the raw material can be given by the relationship

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_t \bar{X}_c^{\text{AES}} - \bar{X}_c \bar{X}_t^{\text{AES}}}{(\bar{X}_t + \bar{X}_c^{\text{AES}}) - (\bar{X}_c + \bar{X}_t^{\text{AES}})}$$

Equation 26 indicates that the efficiency index λ also describes the ratio of the change of the average qualities. Equations 20 and 26 also show that the sums of the first moments of the defective mass fractions result in the same efficiency parameters as those calculated from the qualities of the products.

CONCLUSIONS

The separation process can be evaluated by comparing the sharpness factor of the actual, the absolutely efficient, and the absolutely inefficient operations.

The new index can be used to calculate the average qualities of the raw material. It also describes the change of the average qualities.

The sums of the first moments of the defective mass fractions result in the same efficiency parameters as those calculated from the qualities of the products.

ACKNOWLEDGMENT

Prof. Dr. Tarshan, thanks Prof. Dr. Pethő, (Chairman of Mineral Processing in Hungary) for his sincere supervision during his Ph.D. Study in Miskolc. The development of all mathematical equations in this article by Pethő, is highly appreciated.

REFERENCES

- COE, G. C., 1938, *An explanation of washability curves for the interpretation of float-and-sink data on coal*, U.S. Bureau of Mines information circular IC 7045
 KELLY, E. G. and SPOTTISWOOD D. J., 1982, *Introduction to mineral processing*, New York: John Wiley and Sons, Inc. 3: 46-62

- MAYER, F. V., 1967, *Allemeine Grundlagen der T-Kurven*, Aufbereitungs-Technik. (8): 429- 440, (12): 673-678
- Mayer, F. V., 1971, *Berechnung der neuen Trennscharfe-Kennwerte (Trennfehlermoment) aus der teilungszahlen*, 1. Teil, Aufbereitungs- Technik. (2): 82-90
- SVAROVSKY, L., 1977, *Solid-Liquid separation*, Butterworths, London-Boston. (3): 31-57
- PETHÓ, SZ., 1981, *Crushing, Grinding and classification*, Hungarian Academy of Sciences (Editor)
- PETHÓ, SZ. 1972. *An Efficiency index for Measuring Separator Performance*, Ullmanns Encyklopadie der Technische Chemie, Vol.2, Verlag Chemie, Weinheim Begrstr.

Pethó Sz., Tarshan M. M., Nowy indeks sprawności dla oszacowania pracy separatora, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 163-172 (w jęz. angielskim)

Praca separatora jest charakteryzowana przez współczynnik określający sprawność separacji. Koncepcja współczynnika sprawności operacji przerobczych powinna być interpretowana z dużą ostrożnością. Chociaż, użycie tego indeksu w sposób jakościowy jest ważne i użyteczne, trudności rodzą się w przedstawieniu tego indeksu w formie ilościowej. Przyczyną tego jest konieczność uwzględnienia dwóch przeciwstawnych wielkości takich jak wychód i uzysk. Indeksu sprawności procesu separacji nie należy przedstawiać jako pojedynczą wielkość, chociaż w praktyce przemysłowej jest to często robione, istnieje bowiem nieskończona ilość kombinacji wychodu i uzysku, które mogą dawać pojedynczą wartość. Zła efektywność procesów separacji może mieć swoje źródło w:

- ograniczeniach surowcowych reprezentowane przez krzywą separacji
- ograniczeniach w urządzeniu, które uniemożliwiają osiągnięcie maksymalnej separacji jaka wskazują krzywe separacji
- czynnik ludzki minimalizujący powyższe dwa ograniczenia.

W artykule badano indeks sprawności separacji dwóch procesów separacji. Procesy separacji zostały opisane przez porównanie współczynnika sprawności danej operacji z absolutną sprawnością i absolutną niesprawnością te że operacji.

KRZYSZTOF PRADEL*

LABORATORYJNE I PRZEMYSŁOWE WZBOGACANIE BARYTOWYCH ODPADÓW POFLOTACYJNYCH Z BOGUSZOWA - GORC

W artykule przedstawiono wyniki prac badawczych przeprowadzonych w Zakładzie Przeróbczym Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie – Gorcach, dotyczących możliwości wykorzystania odpadów powstałych po flotacji rudy barytowej do produkcji koncentratów tego minerału. Wstępne wyniki analiz chemicznych pozwoliły stwierdzić, że materiał odpadowy charakteryzuje się zawartością siarczanu baru w granicach 25 - 45% oraz znacznym stopniem uwolnienia składnika użytecznego. Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz flotacja w skali technicznej, z wykorzystaniem mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako kolektora dały pozytywne wyniki i pozwoliły na pełne, gospodarcze wykorzystanie dotąd bezużytecznych odpadów. Podczas flotacji laboratoryjnych otrzymywano koncentraty o zawartości siarczanu baru dochodzącej do 94% z zadowalającym uzyskiem wynoszącym 55%. Próba w skali technicznej pozwoliła na uzyskanie koncentratów o zawartości 95,6% $BaSO_4$ z uzyskiem 70%. Wyniki otrzymane podczas flotacji w skali laboratoryjnej i przemysłowej porównano w układzie Mayera - Tysona.

słowa kluczowe: baryt, flotacja, odpady, wzbogacanie

WPROWADZENIE

Zakład Przeróbki Barytu w Boguszowie - Gorcach od chwili powstania do roku 1997 stanowił część organizacyjną Kopalni Barytu „Boguszów”. W tym czasie wzbogacano tam rudę barytową i barytowo - fluorytową wydobywaną w kopalniach głębinowych w Boguszowie - Gorcach oraz Stanisławowie koło Jawora. Urobek z kopalni w Boguszowie charakteryzował się dużą zawartością siarczanu baru dochodzącą do 75% i rzadko spotykaną białością. Ruda z Zakładu Górniczego „Stanisławów” miała nieco gorsze parametry technologiczne. Zawartość siarczanu baru $BaSO_4$ wynosiła tam 50 - 70%, a fluorytu do 35%. Obecność związków żelaza nadawała tej rudzie barwę od różowej do brunatnej. Charakterystyczna była też duża zawartość minerałów ilastych. Dostarczana do Zakładu Przeróbczego ruda barytowa

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

wzbogacana była dwoma metodami: grawitacyjną z użyciem stołu koncentracyjnego oraz flotacyjnie.

Do flotacyjnego wzbogacania rud barytowych zaleca się stosowanie odczynników zbierających z grupy alkilosiarczanów, alkilosulfonianów lub kwasy tłuszczowe i ich mydła (Browning, Rampacek, 1964; Galios, Matis, 1992; Helbig i inni, 1998; Laskowski i inni, 1994; Markinakis, Shergold, 1985; Personage, Watson, 1982; Sobieraj, 1985; Yehia, 1997). W zależności od składu rudy stosuje się też odpowiednie depresory. Do depresji fluorytu najczęściej wykorzystuje się mieszaninę szkła wodnego z trójwartościowymi metalami (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3}), kwas cytrynowy (Eigeles, 1964; Sobieraj, 1975, Qi Liu, Laskowski i inni, 1994) lub inne metody, na przykład wstępne przygotowanie powierzchni minerałów przy pomocy ultradźwięków (Ślaczka, 1987). Technologia stosowana w Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie-Gorcach nie odbiegała od opisywanej w literaturze. Podczas flotacji barytu jako kolektor stosowano związek z grupy alkilosiarczanów o nazwie handlowej Siarczanol - N2, zaś do depresowania fluorytu używano kwasu cytrynowego. Wzbogacanie prowadzono w samoaerujących maszynach flotacyjnych typu Mechanobr M-6. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymywano koncentrat barytowy o zawartości 92 - 97% $BaSO_4$ oraz odpady zawierające 25 - 45% $BaSO_4$.

W roku 1997 podjęto decyzję o likwidacji obu kopalń barytu. Zakład Górniczy w Boguszowie został zatopiony podczas powodzi, natomiast podstawą do zaprzestania wydobycia w kopalni „Stanisławów” były zbyt wysokie koszty eksploatacji oraz zmniejszenie się rynków zbytu na wyroby barytowe. W tym samym roku, z myślą o ratowaniu miejsc pracy w regionie o dużym bezrobociu, powołano do życia nowy podmiot gospodarczy o nazwie Zakład Przeróbczy Surowców Mineralnych Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością, który swoją działalnością objął dawny Zakład Przeróbki Barytu. Głównym celem przedsięwzięcia było takie obniżenie kosztów produkcji koncentratów barytowych, aby spełniony był warunek rentowności ekonomicznej. Stojąc przed, związaną z likwidacją kopalń, perspektywą braku surowca do produkcji, kadra inżynieryjno - techniczna nowego podmiotu gospodarczego podjęła badania mające na celu opracowanie technologii, która zastąpiłaby rudę z zakładów górniczych, tanim, zgromadzonym w stawach osadowych materiałem, który stanowił odpad po flotacji rudy barytovej w poprzednich latach funkcjonowania Zakładu Przeróbczego. Odpad ten, w ilości około 110 tys. Mg, biorąc pod uwagę dotychczasowe zapotrzebowanie rynku na koncentraty barytowe, zabezpieczyłby funkcjonowanie Zakładu Przeróbczego przez okres około 6 lat. Celem tej pracy jest opisanie wyników badań, które zaowocowały opracowaniem technologii przeróbki tych odpadów i jej wdrożeniem do procesu produkcyjnego.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Nadawę do flotacji stanowiły odpady złożone w stawach osadowych po byłej KB „Boguszów” w Boguszowie - Gorcach koło Wałbrzycha. Materiał ten zawiera średnio 25 - 45% $BaSO_4$ i 6 - 8% CaF_2 (Pradel, 1997). Wyniki analizy sitowej wykonanej za pomocą przesiewacza wibracyjnego firmy „Fritsch” przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Analiza sitowa i chemiczna próbek odpadów ze stawów osadowych użytych jako nadawa do wzbogacania

Tab. 1. Size and chemical analysis wastes taken from wastes pond and used as a feed for barite flotation

Klasa ziarnowa (mm)	Wychód γ , (%)	Suma wychodów $\Sigma \gamma$, (%)	Zawartość $BaSO_4$ λ , (%)
+ 0,25	41,6	41,6	20,6
0,25 - 0,16	14,3	55,9	15,5
0,16 - 0,1	29,7	85,6	39,5
0,1 - 0,071	10,9	96,5	65,7
- 0,071	3,5	100,0	74,5
Nadawa z bilansu	100,0	-	32,3
Nadawa oznaczona	-	-	32,2

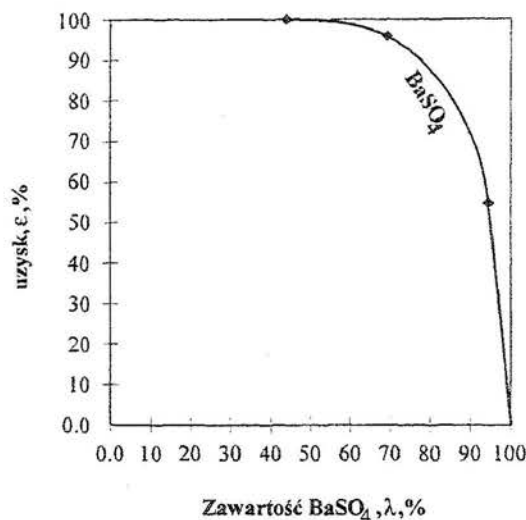
Flotacji z wykorzystaniem laboratoryjnej maszyny flotacyjnej typu „Mechanobr” produkcji IMN Gliwice poddano wyłącznie klasę ziarnową poniżej 0,160 mm. Po sporządzeniu zawiesiny o zagęszczeniu 200 lub 250 g/dm^3 i dodaniu odczynników flotacyjnych nadawę mieszano przez okres trzech minut. Podczas testów laboratoryjnych stosowano szereg dostępnych na rynku zbieraczy oraz depresorów. Najlepsze wyniki uzyskano stosując w charakterze kolektora mieszaninę kwasu oleinowego i ropy oraz produkt o nazwie handlowej „Barfloton” jako spieniacz. Do depresji fluorytu użyto kwasu cytrynowego. W wyniku flotacji zasadniczej otrzymano koncentrat, który poddawano jednej lub dwóm flotacjom czyszczącym. Powstałe odpady łączono ze sobą. Z uzyskanych produktów przygotowywano próbki, w których zawartość $BaSO_4$ oznaczono metodą gamma - absorpcyjną, do czego wykorzystano izotopowy miernik gęstości typu MZB-2 produkcji IBJ w Świerku lub metodą wagową szczegółowo opisaną w PN-77/C-84088.10. Bardziej szczegółowe omówienie metodyki badań przedstawiono w innej pracy (Pradel, 1999).

Badania laboratoryjne wykonali pracownicy Laboratorium Analitycznego Zakładu Przeróbki Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach pod kierunkiem inż. A. Sokołowskiej i mgr A. Jagodzińskiej.

REZULTATY BADAŃ I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki analizy sitowej przedstawione w tabeli 1 pokazują, że klasy ziarnowe +0,160 i -0,160 mm zwierają po około 50% ogólnej masy próbek, przy czym klasa +0,160 mm charakteryzuje się znacznie mniejszą zawartością BaSO_4 . Ponieważ dotychczasowe doświadczenia technologiczne wskazują na bardzo słabe wzbogacanie się tej klasy ziarnowej w procesie flotacji, za celowe uznano poddanie nadawy mieleniu w celu lepszego uwolnienia BaSO_4 w klasie ziarnowej + 0,160 mm.

Pozytywne wyniki flotacji z użyciem mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako zbieracza spowodowały większe zainteresowanie prowadzących badania tym kolektorem i przeprowadzenie szeregu testów laboratoryjnych mających na celu optymalizację warunków (pH flotacji, ilość odczynników) przebiegu procesu. Ostatecznie otrzymano koncentrat zawierający 94% BaSO_4 przy uzysku 54,9%. Przebieg najlepszej flotacji barytu pokazano na krzywej wzbogacania przedstawionej na rysunku 1.



Rys. 1. Wzbogacanie odpadów barytowych,
 $\alpha = 43,4\% \text{ BaSO}_4$

Fig. 1. Concentration curve of flotation of baryte wastes, $\alpha = 43,4\% \text{ BaSO}_4$

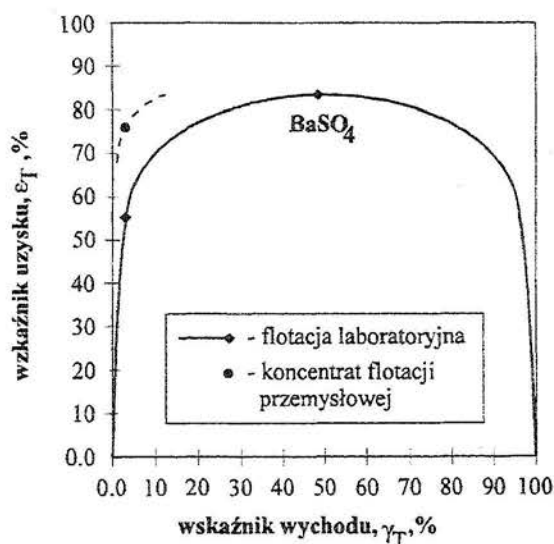
Na podstawie wyników flotacji laboratoryjnych przeprowadzono próbę w skali technicznej. Zasadniczą częścią instalacji był zespół 10 dwukomorowych, samoaerujących maszyn flotacyjnych typu Mechanobr - M6 o pojemności celi $2,8 \text{ m}^3$. Flotację w skali technicznej przeprowadzono, podobnie jak testy laboratoryjne, stosując schemat: flotacja zasadnicza i dwie flotacje czyszczące. Pozostałe urządzenia ciągu technologicznego były identyczne, jak stosowane do flotacji rudy barytowej. Wyniki otrzymane podczas próby w skali technicznej przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Wyniki przemysłowej flotacji odpadów barytowych przy zastosowaniu kwasu oleinowego 180 g/Mg, nafty 1000 g/Mg, kwasu cytrynowego 750 g/Mg, pH 6 - 7

Tab. 3. Results of plant scale flotation of baryte wastes with oleic acid 180 g/Mg, kerosene 1000 g/Mg, citric acid 750 g/Mg, pH 6 - 7

Produkt	Wychód γ , (%)	Zawartość BaSO_4 λ , (%)	Uzysk BaSO_4 ϵ , (%)
Koncentrat	26,3	95,6	70,3
Odpad	73,7	14,4	29,7
Nadawa z bilansu	100,0	35,7	100,0
Nadawa oznaczona	100,0	35,8	-

Aby porównać jakość wzbogacania w warunkach przemysłowych z wynikami flotacji laboratoryjnych, co odbywało się przy różnych zawartościach siarczanu baru w nadawie, wartości wychodów poszczególnych produktów i uzyski BaSO_4 dla obu procesów przedstawiono w układzie Mayera - Tysona (Tyson i inni, 1990).



Rys. 2. Porównanie wyników flotacji przemysłowej i flotacji w skali laboratoryjnej przy użyciu krzywej Mayera - Tysona

Fig. 2. Comparison of plant scale concentration results with laboratory flotation using Mayer - Tyson curve

Analiza wyników przedstawionych na rysunku 2 pozwala stwierdzić, że dla tej samej wartości wskaźnika wychodu wynoszącej na przykład $\gamma_T = 2,8\%$ podczas flotacji laboratoryjnej otrzymano wskaźnik uzysku $\epsilon_T = 52\%$, zaś podczas flotacji w skali przemysłowej $\epsilon_T = 76\%$. Zawartość BaSO_4 w produktach wynosiła wtedy odpowiednio około 94% i 95,6%. Pozwala to wyciągnąć wniosek, że parametry wzbogacania podczas flotacji w skali przemysłowej były nieco lepsze niż w warunkach laboratoryjnych. Dzięki właściwościom krzywych Mayera - Tysona

otrzymane wartości wychodu i uzysku można było porównać pomimo różnej zawartości siarczanu baru w nadawie.

Pozytywne wyniki uzyskane podczas próby w skali technicznej doprowadziły do podjęcia produkcji koncentratów barytowych wyłącznie w oparciu o odpady poflotacyjne zgromadzone w stawach osadowych. W chwili obecnej przez flotacyjne wzbogacanie tego materiału otrzymuje się koncentraty barytowe spełniające wszystkie wymagania normy PN-83/C/84088, API i OCMA. Miesięczna produkcja koncentratów barytowych otrzymywanych w oparciu o odpady poflotacyjnych wynosi około 300 Mg, co stanowi 100% produkcji całkowitej.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w Zakładzie Przeróbczym Surowców Mineralnych Spółka z o. o. w Boguszowie - Gorcach badania w skali laboratoryjnej i technicznej wykazały, że możliwe jest wykorzystanie odpadów powstałych po wcześniejszej flotacji rudy barytovej do otrzymywania wysokojakościowych koncentratów barytowych. W wyniku procesu przeróbczego otrzymuje się koncentraty barytowe zawierające do 97% $BaSO_4$ z uzyskiem wynoszącym 70%. W pełni potwierdzono także przydatność mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako kolektora oraz kwasu cytrynowego w charakterze depresora fluorytu. Nafta, użyta w procesie jako kolektor apolarny, charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością w wodzie (Laskowski, 1969). Właściwość ta sprawia, że tworzy ona w roztworach wodnych emulsje i nie ulega adhezji do powierzchni hydrofilnych, płonnych, ziaren mineralnych. Gdy ziarna minerałów wykazują pewną hydrofobowość, możliwe jest przytwierdzenie się do nich olejów związków niejonowych, co czyni je wysoce hydrofobowymi i jest powodem dobrej flotowalności (Laskowski, 1969; Eigeles, 1952). Ponadto związek niejonowy, jakim jest nafta może łączyć się z kolektorem jonowym, na przykład z kwasem oleinowym (HOI), i wykorzystywać go w charakterze „pośrednika” umożliwiającego połączenie się zbieracza niepolarnego z powierzchnią hydrofobizowanego ziarna mineralnego. Rezultatem tego procesu jest zmniejszeniem zużycia zbieracza oleinowego i zwiększenie jego hydrofobizującego działania na flotowane minerały. (Eigeles, 1952; Gaudin, 1963; Mitrofanow, 1967). Dzięki zwiększeniu siły przytwierdzenia ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza, a tym samym trwałości połączenia agregatu ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza, kolektory niejonowe poprawiają flotowalność ziaren dużych (Laskowski, 1969). Z uwagi na te właściwości, niższą cenę oraz dostępność nafty w handlu, zastosowanie tego odczynnika w procesie produkcyjnym przyniosło efekt w postaci obniżenia kosztów produkcji.

PODZIĘKOWANIA

Autor składa serdeczne podziękowania pracownikom Zakładu Przeróbczego Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach za przeprowadzenie badań laboratoryjnych i pomoc w przeprowadzeniu próby w skali przemysłowej oraz profesorowi J. Drzymale i doktorowi A. Łuszczkiewiczowi za konsultacje oraz krytyczną analizę artykułu.

LITERATURA

- BROWNING J. S., RAMPACEK. C., 1964, *Flotation of complex barite - fluorspar ores*, VII International Mineral Processing Congress. Gordon and Breach Publ., New York, 221 - 226
- EIGELES M. A., 1952, *Wzbogacanie niemetalicznych kopalin użytecznych*, Promstomizdat, Moskwa, (w języku rosyjskim)
- EIGELES M. A., 1964, *Podstawy flotacji minerałów niesiarczkowych*, Nedra, Moskwa. (w języku rosyjskim)
- FILKENSTEIN N. P., 1989, *Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors*, Transactions IMM, 98, 157 - 175
- GALLIOS G. P., MATIS K. A., 1992, *Flotation of salt - type minerals. Innovations in Flotation Technology*, Kluwer Academic Publishers, 208, 357 - 382
- GAUDIN S. M., 1963, *Flotacja*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- HELBIG C., BALDAUF H., MAHNKE J., STÖCKELHUBER K. W., SCHULZE H. J., 1998, *Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures*, International Journal of Mineral Processing, 53, 135 - 144, Elsevier, Amsterdam
- LASKOWSKI J., 1969, *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice
- LASKOWSKI J. S., NYAMEKYE G. A., 1994, *Colloid chemistry of weak electrolyte collectors: the effect of conditioning on flotation with fatty acids*, International Journal of Mineral Processing, 40, 245 - 256, Elsevier, Amsterdam
- MARKINAKIS K. I., SHERGOLD H. L., 1985. *The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite*, International Journal of Mineral Processing, 14, 161 - 176, Elsevier, Amsterdam
- MITROFANOW S. I., 1967, *Flotacja selektywna*, Nedra, Moskwa (w języku rosyjskim)
- PERSONAGE P., WATSON D., 1982, *Surface texture, slime coating and flotation of some industrial minerals*, XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, Canada

- PRADEL K., 1997, *Opis zmian w procesie wzbogacania flotacyjnego spowodowanych wprowadzeniem nowej technologii. Część technologiczna*, Materiały wewnętrzne ZPSM Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach
- PRADEL K., 1999, *Badanie laboratoryjne wzbogacania barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa – Gorc*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN Nr 15. Zeszyt specjalny. (Praca przyjęta do druku)
- QI LIU, LASKOWSKI J. S., YE LI, WANG D., 1994, *Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption*, International Journal of Mineral Processing, 42, 251 - 266, Elsevier, Amsterdam
- SCHADE S., SCHUBERT H., 1991, *Adsorption mechanism of N-acyl-N-methylaminocarbon acids in the flotation of sparingly soluble salt - type minerals*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24, 217 - 219
- SOBIERAJ S., 1975, *Badanie procesu flotacji rudy barytowo fluorytowej ze Stanisławowa*, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni, 9, 133-148
- SOBIERAJ S., 1985, *Badanie procesu flotacji krajowych rud barytowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 135, 27-45
- ŚLĄCZKA S., 1987, *Effects of an ultrasonic field on the flotation selectivity of barite from a barite - fluorite - quartz ore*, International Journal of Mineral Processing, 20, 193 - 210, Elsevier, Amsterdam
- TYSON D., DRZYMAŁA J., WHEELOCK T. D., 1990, Iowa State University, Materiały niepublikowane; szczegółowy opis transformacji Tysona w języku polskim znajduje się w pracy: Bigosiński J., 1998, Praca Doktorska, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej
- YEHIA A., 1997, *Effect of hydrocarbon chain configuration on the surface activity of fatty acids - effect of solution pH*, Afinidad, LIV (470), 315 - 319

Pradel K., Laboratory and industrial beneficiation of barite wastes from Boguszów-Gorce, SW Poland, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 173-180, (Polish text)

The wastes accumulated during beneficiation of barite ore from Boguszów and Stanisławów (Poland) mines by flotation between 1972 and 1997 were subjected to flotation with mixture of oleic acid and kerosene as collector and citric acid as gangue mineral depressant. Barite concentrates, containing 94% BaSO₄ with 55% recovery starting with 43,4% BaSO₄ in the feed in the laboratory tests were obtained. Industrial trial carried out with 35,7% BaSO₄ in the feed of wastes provided even better results since 95,6% BaSO₄ concentrates with 70% recovery were produced. Presently 300Mg per month of barite concentrates are being produced in the plant.

M. A. RABAH*, M. A. BARAKAT*, F. E. FARGHALY*

EFFECT OF ADDITION OF CAUSTIC SODA ON DECOPPERING OF HARD LEAD USING PYRITE

The effect of caustic soda addition on the decoppering power of pyrite to decrease copper content in hard lead containing 0.56% weight percent copper has been studied. The process block diagram includes remelting of the hard lead samples, addition of pyrite and caustic soda. Experiments are conducted within the temperature range from 350 to 550°C for a period of more than 1h. Factors such as stoichiometric ratio of pyrite, NaOH concentration, time, and temperature affecting the decoppering process, yield, and antimony content were studied. The results revealed that pyrite 2 stoichiometric ratio and 0.5% caustic soda at 450°C decreases copper content in the hard lead alloy from about 0.56% to 0.03%. Decoppering time about 30 minutes affects both the yield and the quality of the product. Under these experimental conditions, decoppering efficiency amounts to 92% with a yield of 95%. A little decrease in antimony content from 2.77% to 2.4% was achieved. A model explaining the findings was suggested which assumes that chalcopyrite is the main product of decoppering reactions involved in the early period of the process. The chalcopyrite so formed goes into slag more readily as the alkalinity increase due to decreasing slag viscosity.

Key words: decoppering, refining of lead, lead pyrometallurgy

INTRODUCTION

Hard lead bullion was freed from copper by pyrometallurgical treatment utilizing different sulphidizing agents. A continuous method for removing copper from hard lead was studied by Bowers (1983). The reaction of copper with sulphur occurred in a single stirred reaction vessel feeding sulphur into the stream of lead at the upper end of the reaction vessel, maintaining a dispersion of sulphur in the stream without substantial back-mixing. Reaction proceeded for sufficient time to affect reaction between them. Davey et al. (1980) studied the physical chemistry of lead refining under equilibrium conditions included copper drossing. The authors showed that kinetic consideration governed the operation of decoppering by incorporation sulphur into lead at low temperature or by stirring the melt with sulphur and pyrites at higher

* Industrial Wastes Laboratory, Extractive Metallurgy Dept. CMRDI, P. O. Box 87 Helwan, 11421, Cairo, Egypt. e-mail: rucmrdi@rusys.eg.net

temperature. Hard lead containing tin could be decoppered by addition of 0.1% sulphur at temperature ranging from 320-400°C. While hard lead without tin could be decoppered with sulphur and pyrites better than with sulphur alone. The presence of antimony hindered the decoppering which was effective on lead with 5.5% antimony than with 2.3% antimony.

Khodov (1982) presented a process of decoppering by centrifuging crude lead. The liquid crude lead had been primarily decoppered at 340-550°C. Copper content after filtration was 0.03-0.07%. Kopylov (1982) studied the potential of centrifugal filtration for refining lead containing up to 6.6% copper, 2.8% arsenic and 1.9% antimony at various temperatures between 600°C and 330°C. The refined lead and dross were analyzed. Sulphides of copper and lead separated completely as solid phases at temperature of 500-350°C.

A process for refining lead, especially for removing copper, was studied by Lapain (1991). Molten lead was cooled to 900-600°C in a such manner as to cause separation of the lead-rich phase and the impurities-rich phase. Continuous refining of secondary lead was investigated by Bowers (1984) whereby the process consisted of removal of copper. Kimura (1987) studied copper removal from lead by a dry method. An Al-Mg-Zn master alloy was added to molten lead containing ≥ 0.5 ppm of copper. The melt was mixed with alkali metal hydroxide and air blowing to form dross for removal. New decoppering method for lead bullion containing 0.02% copper was studied (1980). NaOH and pyrite were used to reduce the copper content to $< 0.005\%$. Dautov (1991) studied refining of molten crude lead in electric furnace. Removal of copper and other impurities increased when molten crude lead was treated with sodium sulphate as a sulphidizer. The associated addition of C-rich reducing agent at a C: Na_2SO_4 ratio of 1:5 at 900-1100°C.

The aim of this work was to evaluate decoppering of hard lead with pyrite in alkali medium to prepare lead antimony alloy meeting the standard DIN specifications as specified for the manufacture of battery grids. Evaluation is monitored in terms of the yield of the method.

EXPERIMENTAL

The experimental part of this work includes the preparation of the materials, execution of the experiments and measurement of the physico-chemical properties of the input materials, the products and the slag formed.

Materials

The hard lead-antimony alloy. Commercial hard lead-antimony alloy sample weighing about 50 kg was obtained from the "General Metals Co. (GEMET)",

El-Tebbin Cairo, Egypt. The sample was separated mechanically into small pieces of about 200 g each.

Decoppering agents. Pyrite, technical sulphur, caustic soda and sodium sulphide were utilized for decoppering of the hard lead alloy samples.

Acid leaching was performed by dissolving the formed slag in hydrochloric acid whereby the dissolved metal solution was freed from the excess acid by evaporation.

Bidistilled water was used for analysis.

Method of decoppering

Crucible furnace having 0.5 l capacity was used for decoppering experiments. After the furnace temperature reached the required level, the hard lead samples weighing about 200 g each were separately charged into the furnace with subsequent stirring. The mechanical stirrer was equipped with digital control device to adjust the rpm of the molten lead at the required rotational speed. Decoppering agent(s) was then added to the system and the process took place for different periods. At the end of each experiment, the slag so formed was skimmed and the molten lead alloy was poured in a receiver.

Methods of analysis

Salts of slag recovered by acid leaching were dissolved in distilled water and the solutions were analyzed by atomic absorption spectrophotometer type 1000 SP Unicam.

Metals content in the input and obtained alloys were determined with the help of emission quantimeter type 3460-880 ARL, Seuces.

Yield percentage was determined according to formula:

$$\text{yield \%} = W_{t_p} / W_{t_i}$$

where W_{t_p} and W_{t_i} are the weight of product and input alloys, respectively.

Decoppering percentage was calculated gravimetrically from:

$$\text{decoppering \%} = W_{t_{Cu_s}} / W_{t_{Cu_i}}$$

where $W_{t_{Cu_s}} / W_{t_{Cu_i}}$ are the weight of copper went into the slag and in the input lead alloy respectively.

RESULTS

Table 1 shows the chemical composition of the used commercial hard lead-antimony alloy. It is seen that the percentage of copper and antimony amounts to ~

0.56 and 2.77 respectively. Copper content in the alloy overweighs the standard level as specified by DIN for manufacture of battery grids.

Tab. 1. The chemical composition of the used hard lead-antimony alloy

Tab. 1. Skład chemiczny stopu ołowiu antymonowego

metal →	lead	antimony	tin	copper
weight %	94.67	2.77	2.00	0.56

Figure 1 shows the results of decoppering hard lead samples as affected by time at 450°C under stirring conditions. Decoppering agent used was pyrite (at pyrite to lead ratio equal to 1) together with 0.25% sodium hydroxide. It is seen that the residual copper in the treated lead alloy decreases gradually with increase in time of treatment passing through a minimum after 25 minutes at 0.05% copper. With further increase in time of decoppering, the residual copper content in the lead alloy re-increase passing through a broad maximum after 40 minutes. It is worthy to note that copper content approaches the lowest value 0.03% after 60 minutes of treatment.

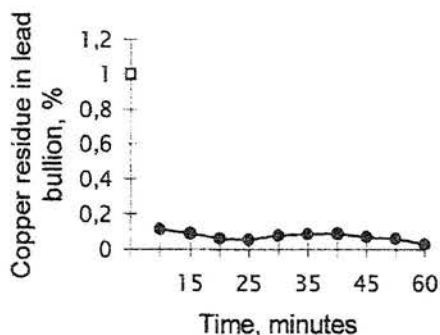


Fig. 1. Effect of decoppering time on copper residue in the treated lead-antimony bullion ($t = 450^{\circ}\text{C}$, 1 st. ratio of pyrite + 0.25% NaOH)

Rys. 1. Wpływ czasu trwania procesu na ilość miedzi pozostająca w stopie Pb-Sb

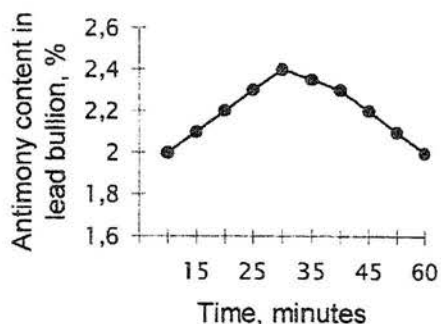


Fig. 2. Antimony content in the treated lead-antimony bullion as affected by decoppering time. ($t = 450^{\circ}\text{C}$, 1 st. ratio of pyrite + 0.25% NaOH)

Rys. 2. Zawartość antymonu w stopie jako efekt czasu prowadzenia procesu usuwania miedzi

Figure 2 shows the residual percentage of metal antimony in the decoppered hard lead alloy. It can be seen that obtained curve has a parabolic shape with a broad maximum amounting to 2.4 after 30 minutes. The antimony percentage equals to 2.05% after 10 or 60 minutes.

Figure 3 shows the yield of the decoppering process. It is seen that the yield decreases with increase in decoppering time to about 90% after 40 minutes. With further increase in decoppering time and after 60 minutes, the yield decreases

drastically to less than 40%. Figure 4 illustrates the efficiency of the decoppering process as a function of time under the same conditions whereby an opposite mirror image of Figure 1 is attained. It can be seen that the decoppering efficiency value amounts to 76% after 10 minutes and then increases gradually with increase in time approaching a value of $\approx 90\%$ after 25 minutes. After 40 minutes, the efficiency value decreases to about 84% which is followed by an increase up to 96% after 60 minutes.

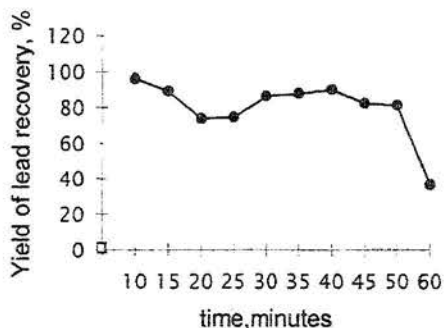


Fig. 3. Effect of decoppering time on the yield of the treated lead-antimony bullion ($t = 450^{\circ}\text{C}$, 1 st. ratio of pyrite + 0.25% NaOH)

Rys. 3. Wpływ czasu prowadzenia procesu usuwania miedzi nawydajność uzyskania stopu Pb-Sb

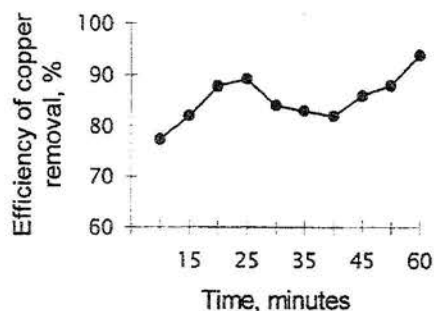


Fig. 4. Efficiency of copper removal from lead-antimony bullion as a function of decoppering time. ($t = 450^{\circ}\text{C}$, 1 st. ratio of pyrite + 0.25% NaOH)

Rys. 4. Efektywność usunięcia miedzi ze stopu Pb-Sb jako funkcja czasu prowadzenia procesu

Another set of experiments was conducted to determine the effect of using different stoichiometric ratios of pyrite to the hard lead under treatment on the efficiency of decoppering and the yield of the process. Experiments were conducted decoppering the samples for 30 minutes at 450°C . The results are presented in figure 5. It is seen that both parameters increase with an increase in the stoichiometric ratio of pyrite whereby 92% and 95.3% were recorded respectively.

Fig. 6 shows the effect of addition of NaOH to pyrite on the yield using stoichiometric ratio of pyrite equals to 2. It is clear that the yield increases with the increase weight of NaOH reaching a value of 95.3% at $\geq 0.5\%$ NaOH.

The effect of temperature on decoppering and antimony content of the hard lead alloy has been carried out (Figures not given). Results obtained show that after 10 minutes, residual copper percentage in the treated lead alloy does not change with increase in temperature from 350 up to 450°C . However, with further increase in temperature up to 500°C a minimum copper content in the product is attained. At higher temperature, 550°C , residual copper percentage increases. Antimony content acquires its lowest content at 400°C . At this temperature, the metal content is directly

related to time of treatment. With respect to the yield of lead alloy, it decreases slightly with the corresponding increase in temperature

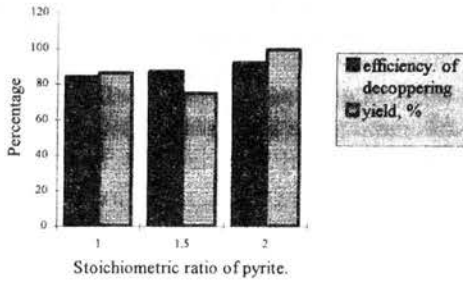


Fig. 5. Effect of stoichiometric ratio of pyrite on both the efficiency of decoppering and yield percentage of the treated Pb-Sb bullion. ($t = 450^{\circ}\text{C}$, decoppering time, 30 min.)

Rys. 5. Wpływ stosunku stechiometrycznego na wydajność i uzysk otrzymania stopu Pb-Sb

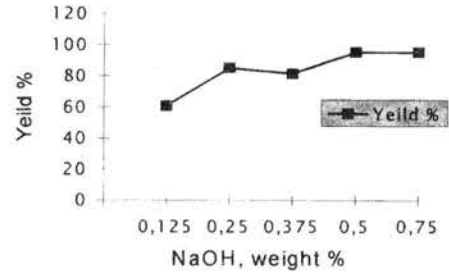


Fig. 6. Effect of NaOH on the yield percentage of lead ($t = 450^{\circ}\text{C}$, 2 st. ratio of pyrite)

Rys. 6. Wpływ dodatku NaOH na uzysk ołowiu

A kinetic study of the decoppering process was carried out within the temperature range $350\text{--}550^{\circ}\text{C}$ for two minutes. Figure 7 illustrates Arrhenius plot using pyrite with a stoichiometric ratio of 2. Activation energy of the decoppering process was computed and a value of 3.58 kJ/mole is obtained.

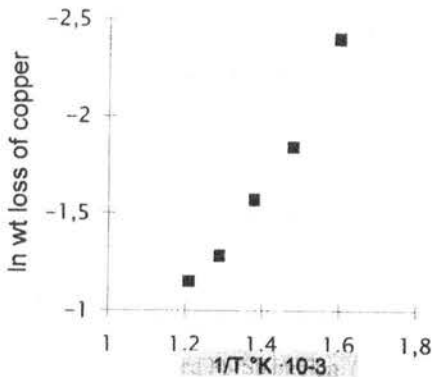


Fig. 7. The Arrhenius plot of decoppering process

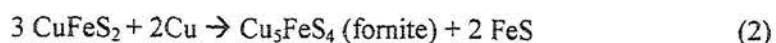
Rys. 7. Wykres Arrheniusa dla procesu usuwania miedzi

DISCUSSION

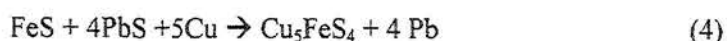
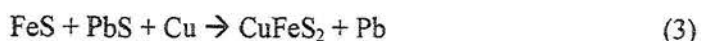
Pyrite (FeS_2) is conventionally used for decoppering of commercial hard lead-antimony alloys. The purpose of this work is to evaluate the decoppering efficiency of pyrite in alkali medium. When elemental sulphur is utilized for decoppering process, copper sulphide CuS is formed which may react further with Cu to form Cu_2S :



When pyrite is used instead of sulphur, no crystals of CuS or Cu_2S are formed. Instead, copper reacts with pyrite to give chalcopyrite CuFeS_2 . It may further react with copper to give fornite according to:



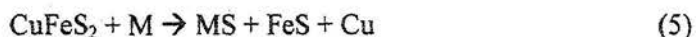
Since FeS_2 can be reduced to FeS , and it can react with PbS :



The formed fornite do not appear to undergo to the backward direction of copper. Pyrite also enables lower copper content in lead at higher temperature.

The findings of this work can be explained according to the following model which assumes:

- chalcopyrite is the main product of reactions involved in the early stage of the decoppering process.
- formed chalcopyrite floats and goes into slag due to its relatively lower density and this is enhanced by decreasing the viscosity of the system
- diffusion of chalcopyrite into slag takes place more readily as the alkalinity increases.
- addition of alkali caustic soda decreases the viscosity of the system
- as far as sulphide formation is concerned, probably metals present in the system (lead, antimony and copper) are able to react with chalcopyrite



where M is antimony or lead.

- from the thermodynamic properties of the involved reactions of the decoppering process, the activation energy of sulphide formation decreases in the order $\text{CuS} > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{PbS}$ in terms of the slope of the curves of Arrhenius plot study (Figures not given).
- antimony sulphide is a thermally less stable compound as compared to lead sulphide. Antimony sulphide decomposes to antimony and nascent sulphur:



The liberated sulphur re-reacts with the more susceptible metal in the order given above.

It is thus seen that copper content in hard lead-antimony alloys decreases within the early period of treatment with pyrite. After long periods, copper content reincreases satisfying reaction (5). With further time of treatment copper may redecree again via formation of copper sulphide. It is a cycle of copper content that is related to time.

CONCLUSION

The findings of this paper can be concluded as follows. Addition of sodium hydroxide to pyrite helps a removal of copper via decreasing the viscosity of the formed molten slag. It also decreases return of chalcopryrite going into molten lead and backward reaction liberating metal copper. Addition of sodium hydroxide also helps decoppering process with highest yield percentage as compared to the same reagents without alkali addition.

REFERENCES

- BOWERS, J. E., JOHNSTON, R. D., 1984, *Continuous refining of secondary lead*, Miner. Process. Extr. Metall. Int. Conf. (UK), 63-71
- BOWERS, J. E., 1983, *Continuous method for removing copper from lead*, patent US no. 4390363 (USA)
- DAUTOV, R. S., 1991, *Refining of molten crude lead in electric furnace*, U.S.S.R. Su 1,696,541,07, (45), 107
- DAVEY, T. R. A., 1980, *The physical chemistry of lead refining*, Lead- Zinc- Tin 80, (Proc. Conf.) Las Vegas
- DAVEY, T. R. A., JENSEN, G., SEGNITE, E. R., 1980, *Decoppering of lead and hard lead by stirring with sulfur and pyrites*, Extractive Metallurgy Symposium, Sydney, Australia
- ETSUJI, K., HIROMI, M., 1987, *Copper removal from lead by dry method*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 33,728; 5pp
- KHODOV, N. V., SUTURIN, S. N., MESHKOV, E. I., DOLGOV, A. V., 1982, *Centrifugal crude lead decoppering*, Tsvetn. Metall [Russian], (6), 22-24
- KOPYLOV, N. I., et. al., 1982, *Decoppering lead by centrifugal filtration*, Tsvetn. Met., (7), 19-21 (in metal abstract, 1983, vol. 16 43-0099)
- LEPAIN, E., SANCHEZ, G., CHABRY, P., KOLLAR, R., 1991, *Process for refining lead especially for removing copper*, Ausz. Eur. Patent No. EP0456528, 7, (46)

MATINI, C. D., LAMBERT, R. F., 1980, *New detellurizing and decopperizing practices at Omaha refining of Asarco*, Lead- Zinc- Tin, 80 [Proc. Conf.] Las Vegas; 333- 347

Rabah M. A., Barakat M. A., Farghały F. E., Wpływ dodatku sody kaustycznej na obniżenie zawartości miedzi w ołowiu antymonowym (stop Pb-Sb) przy użyciu pirytu, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 181-189, (w jęz. angielskim)

W pracy przedstawione zostały wyniki opisujące wpływ dodatku sody kaustycznej na obniżenie zawartości miedzi w ołowiu antymonowym (stop Pb-Sb). Proces ten polega na ponownym stopieniu stopu wraz z dodatkiem sody kaustycznej i pirytu. Proces stapiania jest realizowany w temperaturze 350 – 550°C przez okres około jednej godziny. Parametrami procesu są: stosunek stechiometryczny składników, stężenie NaOH, czas, temperatura, uzysk i zawartość antymonu w stopie. Zostało ustalone, że dla stosunku stechiometrycznego 2, przy 0,5% NaOH w temperaturze 450°C można uzyskać obniżenie zawartości miedzi w stopie z 0,56 do 0,03%. Czas trwania procesu był około 30 minut. Efektywność usunięcia miedzi wyniosła 92% przy uzysku stopu 95%. Zanotowano niewielkie straty antymonu z 2,77% na 2,4%. Ustalono, że głównym produktem odpadowy procesu jest chalkopiryt. Powstały w procesie chalkopiryt tym łatwiej przechodzi do żużla im jest on bardziej zasadowy co jest spowodowane obniżeniem się lepkości żużla.

ZYGMUNT SADOWSKI*, TERESA FARBISZEWSKA**,
JADWIGA FARBISZEWSKA-BAJER***

IZOLOWANIE BAKTERII RODZAJU *THIOBACILLUS* ZE ZŁOŻA ZŁOTOSTOCKIEGO

W artykule przedstawiono wyniki izolacji bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans* z wód i ze zwalowisk odpadów poeksploatacyjnych okręgu złotostockiego. Wyizolowano po pięć szczepów każdego typu, a po oznaczeniu ich aktywności życiowej, wyselekcjonowano po trzy najaktywniejsze do dalszych badań. Szczepy F2-98, F4-98 i F5-98 wykazywały silne obniżenie pH zawiesiny hodowlanej podczas 20 godzinnego okresu wzrostu. Szczep F4-98 cechowała najwyższa kinetyka utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} .

Słowa kluczowe: izolacja, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, wody kopalniane

WPROWADZENIE

Górnictwo złota w okręgu złotostockim ma ponad 1000-letnią historię (Schoder, 1933). W rejonie tym złoto występowało w formie rozproszonej w minerałach arsenonośnych, a mianowicie w lelingicie i arsenopirycie (Neuhaus, 1933; Kowalski, 1969; Budzyńska 1971). Eksploatację złoża zakończono w 1961 roku. Po trzydziestu kilku latach ponownie zainteresowano się tymi złożami. Wykonano badania petrograficzno-mineralogiczne, które wykazały obecność złota rodzimego w występujących tam minerałach (Muszer, 1992, 1997), np. w skałach z kamieniołomu „Złoty Jar” oznaczona zawartość złota w badanych próbkach pozwala prognozować, że złóżo to zawiera od 0,1 do 9 mg Au/tonę rudy (Mikulski, 1996). Rudy te są trudne do wzbogacania i jako takie wymagają wzbogacania wieloetapowego. Najbardziej rozpowszechnione jest wzbogacanie grawitacyjne, poprzedzające prażenie utleniające (Berg, 1961) lub utlenianie chemiczne (Pearse, 1980). W ostatnich latach zastosowano również wzbogacanie biologiczne. Metoda ta stosowana jest już w sześciu zakładach na świecie (Sadowski, 1998).

* Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych

** Uniwersytet Opolski, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska

*** Uniwersytet Opolski, Katedra Inżynierii Procesowej

Metodę wzbogacania biologicznego postanowiono zastosować także w schemacie technologicznym wzbogacania złóż złotostockich, jako pierwszy etap pozwalający na częściową destrukcję matrycy mineralnej, w której występuje złoto. Operacja ta powinna zwiększyć efektywność ekstrakcji złota za pomocą cyjanku z tych ubogich rud w dalszych etapach przeróbki.

Prace nad biologicznym utlenianiem złotonośnych minerałów siarczkowych, pochodzących z okręgu złotostockiego, rozpoczęto od izolacji autochtonicznych szczepów bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans* z wód powierzchniowych i kopalnianych oraz ze zwałowisk odpadów poeksploatacyjnych tego okręgu. Do badań wzięto wody z nieczynnej kopalni w Złotym Stoku i ze strumienia wypływającego spod zwałowiska odpadów pohutniczych oraz odpady stałe z hałdy „Jana” i z hałdy „Książęcej”.

IZOLOWANIE CZYSTEGO SZCZEPU *THIOBACILLUS FERROOXIDANS*

Pobrane próbki rud i wód wprowadzono do płynnej pożywki Silvermana i Lundgrena 9K (Silverman, 1959) i wstrząsano na wstrząsarce laboratoryjnej, w temperaturze 28°C. O rozwoju bakterii *T. ferrooxidans* świadczyło pojawienie się bursztynowego zabarwienia pożywki. Drogą kilkukrotnego przesiewu 1cm³ płynu z osadem otrzymano wzbogacone szczepy *T. ferrooxidans*, które następnie poddano oczyszczeniu. W tym celu wysiano je na pożywkę stałą 9K i inkubowano w temperaturze 30°C. Wzrost bakterii był bardzo wolny. Po dwóch tygodniach inkubacji dopiero pojawiły się drobne bursztynowo-brązowe, kwieciste kolonie bakterii *T. ferrooxidans*. Kolonie, które wyrosły na poszczególnych szalkach z pożywką stałą przesiano ponownie do płynnej pożywki 9K. Pojawiające się z czasem bursztynowe zabarwienie pożywki i jej zakwaszenie, na skutek hydrolizy Fe₂(SO₄)₃, świadczyło o rozwoju bakterii *T. ferrooxidans*. Próby, w których w czasie jednego tygodnia zaobserwowano wzrost bakterii pasażowano, kolejno zwiększając objętość pożywki 9K.

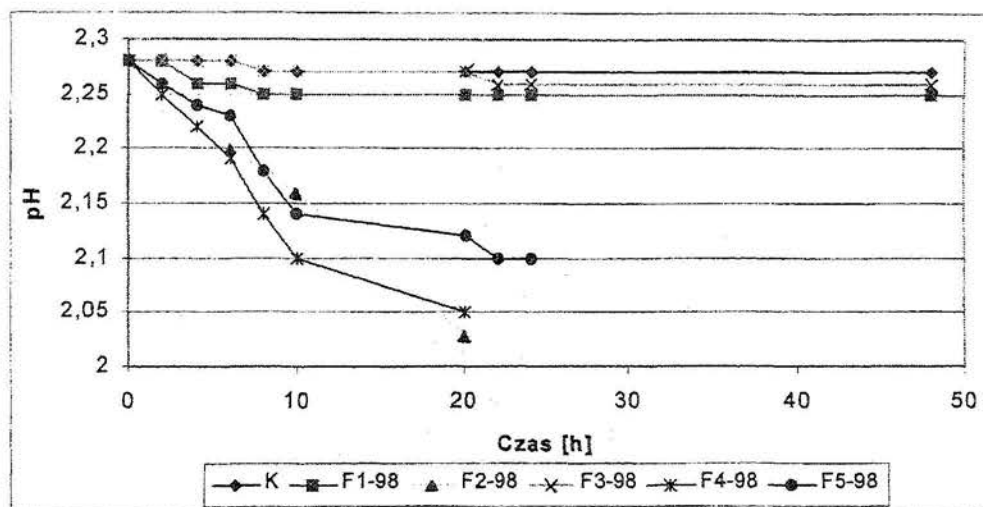
Celem sprawdzenia czystości wyizolowanych szczepów przesiano je na pożywkę Czapek-Doxa, podłoże Sabourauda, pożywkę Waksmana, podłoże stałe agarowe, bulion wzbogacony, skrobię ziemniaczaną i pożywkę z glukozą i Fe²⁺ (Kuznetsov, 1963). Szczepy, które nie wzrastały na tych pożywkach uznano za czyste szczepy *T. ferrooxidans*. Dalszą ich hodowlę prowadzono w pożywce Silvermana i Lundgrena 9K, przesiewając raz na dwa tygodnie. Wyizolowane szczepy oznaczono symbolami F1-98, F2-98, F3-98, F4-98 i F5-98.

OZNACZANIE AKTYWNOŚCI ŻYCIOWEJ WYIZOLOWANYCH SZCZEPÓW *THIOBACILLUS FERROOXIDANS*

Określenie aktywności życiowej wyizolowanych szczepów *T. ferrooxidans* oparto na oznaczaniu szybkości utleniania przez nie jonów Fe^{2+} do jonów Fe^{3+} w pożywce Silvermana i Lundgrena oraz zmianę pH pożywki. W tym celu w kolbach Erlenmayer'a nastawiono hodowlę wyizolowanych bakterii. Do 100cm³ pożywki Silvermana i Lundgrena wprowadzono 2cm³ hodowli. Ustawiono równocześnie próbę kontrolną, nie zawierającą bakterii, do której dodano tymol, będący substancją bakteriostatyczną. W badanych kolbach kontrolowano co dwie godziny zmiany pH i zawartość jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} . Zawartość jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} oznaczano kompleksometrycznie wobec kwasu sulfosalicylowego. Uzyskane wyniki zmian pH przedstawiono na rys. 1., a wyniki zmian zawartości jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} dla poszczególnych wyizolowanych szczepów na rys. 2, 3, 4, 5 i 6.

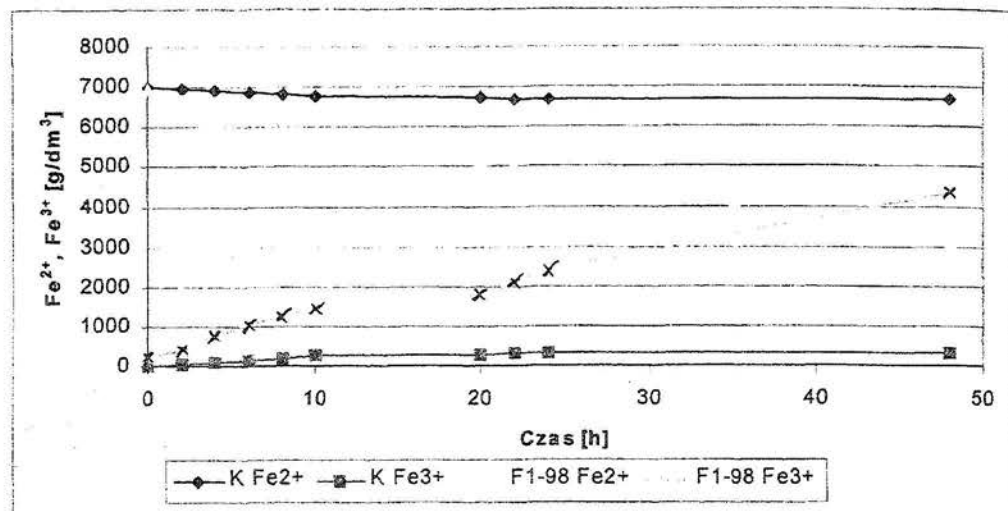
Z analizy wykresów wynika, że najwyższą aktywnością życiową charakteryzuje się szczep F4-98, który wykazał się największą zdolnością utleniania jonów Fe^{2+} do jonów Fe^{3+} oraz szczep F2-98, którego szybkość utleniania jonów Fe^{2+} do jonów Fe^{3+} jest niewiele niższa.

Do dalszych badań wybrano powyższe szczepy oraz szczep F5-98, którego aktywność życiowa jest wprawdzie niższa od szczepu F2-98, ale rokuje on nadzieję na wzrost aktywności po kolejnych pasażach adaptacyjnych. Szczepy F1-98 i F3-98 postanowiono odrzucić.



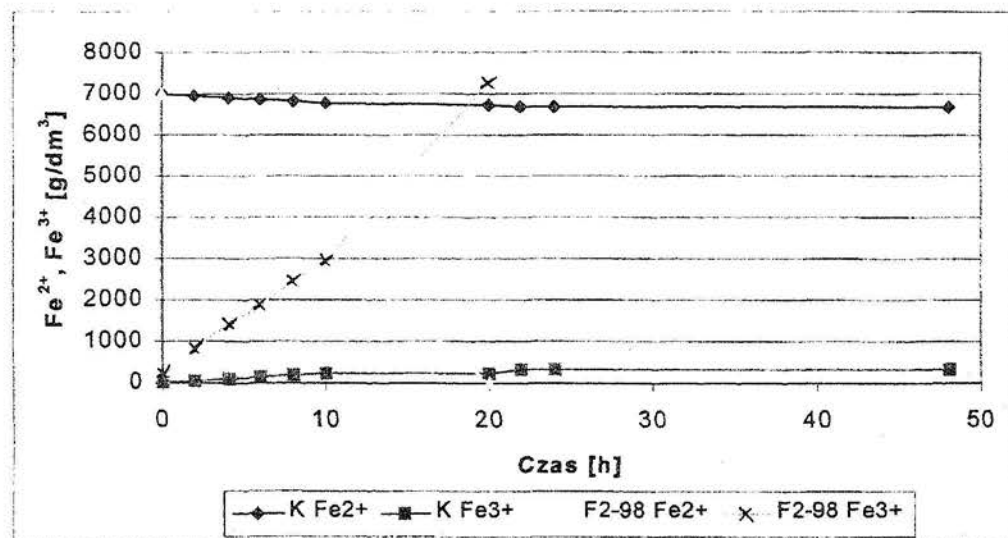
Rys. 1. Zmiany pH hodowli w czasie wzrostu wyizolowanych szczepów bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*

Fig. 1. Changes in pH of isolated culteres of *T. ferrooxidans* during growing



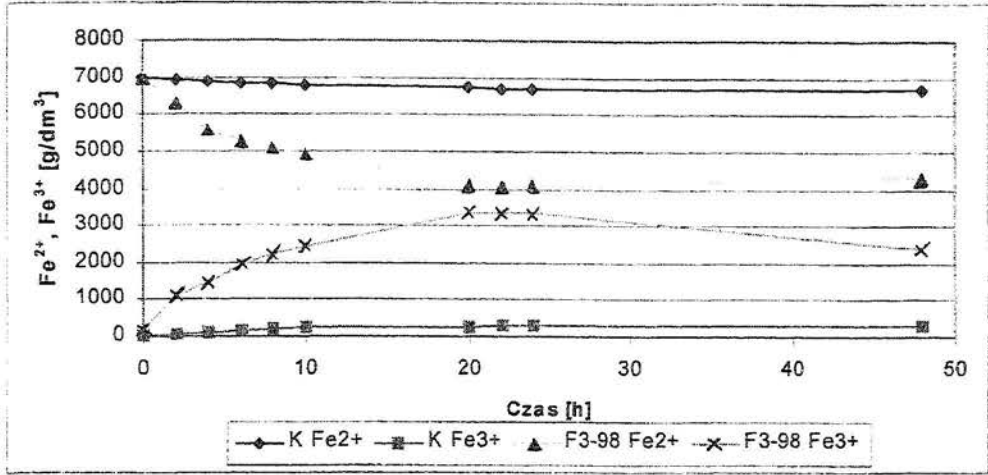
Rys. 2. Zmiany stężenia jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w czasie wzrostu wyizolowanego szczepu *Thiobacillus ferrooxidans* F1-98

Fig. 2. Variation of the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} in isolated cultures of *T. Ferrooxidans* F1-98 during growing



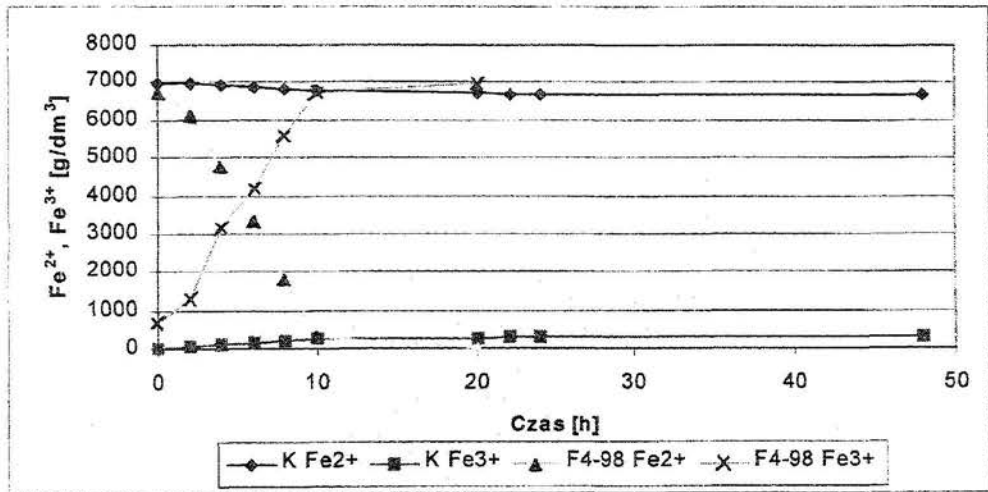
Rys. 3. Zmiany stężenia jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w czasie wzrostu wyizolowanego szczepu *Thiobacillus ferrooxidans* F2-98

Fig. 3. Variation of ferrous and ferric concentrations in isolated cultures of *T. ferrooxidans* F2-98 during growing



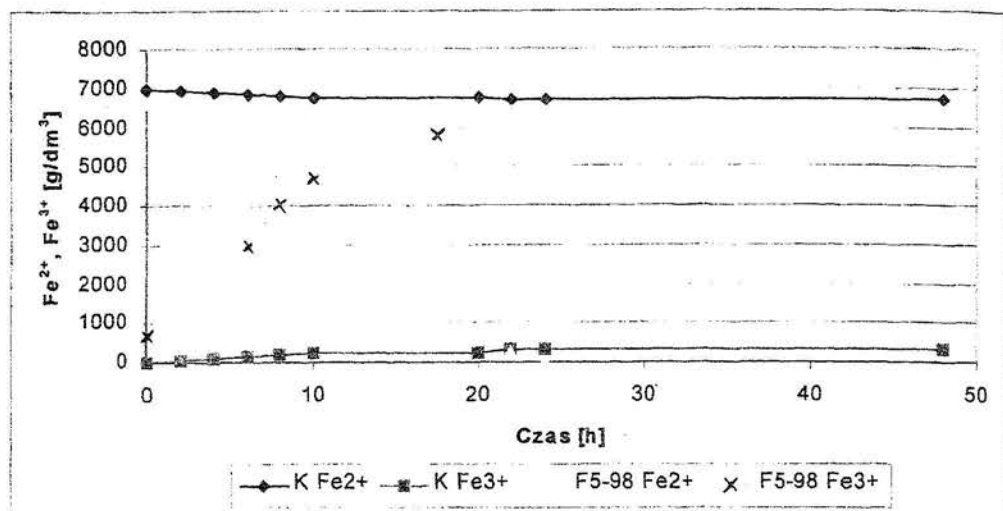
Rys. 4. Zmiany stężenia jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w czasie wzrostu wyizolowanego szczepu *Thiobacillus ferrooxidans* F3-98

Fig. 4. Variation of the concentrations of Fe²⁺ and Fe³⁺ in isolated cultures of *T. ferrooxidans* F3-98 during growing



Rys. 5. Zmiany stężenia jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w czasie wzrostu wyizolowanego szczepu *Thiobacillus ferrooxidans* F4-98

Fig. 5. Variation of the ferrous and ferric concentrations in isolated cultures of *T. ferrooxidans* F4-98 during growing



Rys. 6. Zmiany stężenia jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w czasie wzrostu wyizolowanego szczepu *Thiobacillus ferrooxidans* F5-98

Fig. 6. Variation of the concentrations of Fe^{2+} and Fe^{3+} in isolated cultures of *T. ferrooxidans* F5-98 during growing

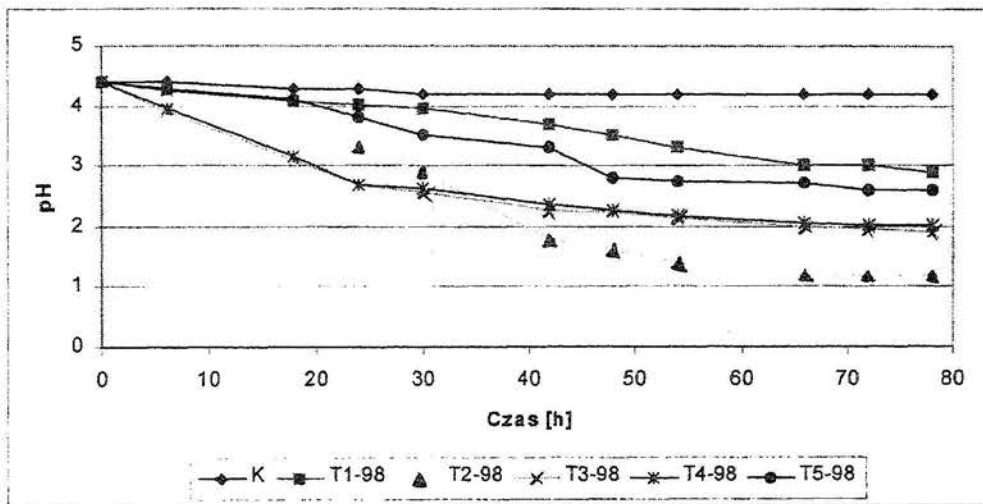
Izolowanie czystego szczepu *Thiobacillus thiooxidans*

Do izolacji wzięto ten sam materiał badawczy. Pobrane próbki rud i wód wprowadzono do płynnej pożywki Waksmana (Waksman, 1922) z siarką i inkubowano w temperaturze 28°C , we wstrząsarce laboratoryjnej przez okres 10 dni. Pojawiające się zmętnienie pożywki i spadek pH świadczyło o wzroście bakterii *T. thiooxidans*. Celem otrzymania bogatszych kultur hodowle te przesiewano pięciokrotnie, każdorazowo prowadząc tygodniową inkubację. Następnie uzyskane hodowle przesiano na stałą pożywkę Waksmana (Waksman, 1932). Po 10 dniach inkubacji na powierzchni płytek agarowych zaobserwowano drobne kolonie bakterii *T. thiooxidans*, które następnie przeniesiono do niewielkich objętości płynnej pożywki Waksmana z siarką. W dalszej kolejności hodowlę pasażowano, każdorazowo zwiększając objętość pożywki. Następnie sprawdzono czystość wyizolowanych szczepów przesiewając je w pożywki: Silvermana i Lundgren, Czapek-Doxa, podłoże Sabourauda, podłoże stałe agarowe, bulion wzbogacony, skrobię ziemniaczaną i pożywkę z glukozą i Fe^{2+} (Kuznetsov, 1963). Brak wzrostu bakterii w tych pożywkach świadczy o czystości wyizolowanych szczepów. Czyste szczepy hodowano w pożywce Waksmana, pasażując je co dwa tygodnie. Wyizolowane szczepy oznaczono symbolami T1-98, T2-98, T3-98, T4-98 i T5-98.

Oznaczanie aktywności życiowej wyizolowanych szczepów *Thiobacillus thiooxidans*

Za miarę aktywności życiowej szczepów *T. thiooxidans* przyjęto spadek pH pożywki, który jest odpowiednikiem szybkości utleniania S^0 do SO_4^{2-} . W tym celu ustawiono hodowlę wyizolowanych bakterii, wprowadzając do 100cm^3 pożywki Waksmana po 2cm^3 kolejnych szczepów. Równoległe ustawiono kontrolny układ bezbakteryjny. Kontrolę pH w próbkach prowadzono co kilka godzin. Zmiany pH przedstawiono na rys. 7.

Analiza przedstawionych zmian spowodowała wybór do dalszych badań szczepu T2-98, który wykazał się bardzo dużą aktywnością życiową oraz szczepów T3-98 i T4-98, których aktywność życiowa była niewiele niższa. Pozostałe dwa szczepy odrzucono.



Rys. 7. Zmiany pH hodowli w czasie wzrostu wyizolowanych szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans*

Fig. 7. Changes in pH in isolated cultures of *T. thiooxidans* during growing

Analiza przedstawionych zmian spowodowała wybór do dalszych badań szczepu T2-98, który wykazał się bardzo dużą aktywnością życiową oraz szczepów T3-98 i T4-98, których aktywność życiowa była niewiele niższa. Pozostałe dwa szczepy odrzucono.

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych prac, wyizolowano z wód i ze zwałowisk odpadów poeksploatacyjnych kopalni w Złotym Stoku pięć autochtonicznych szczepów bakterii *T. ferrooxidans* i 5 autochtonicznych szczepów bakterii *T. thiooxidans*. Spośród nich, po ocenie ich aktywności życiowej, do dalszych badań wybrano szczepy *T. ferrooxidans* F2-98, F4-98 i F5-98 oraz szczepy *T. thiooxidans* T2-98, T3-98 i T4-98.

Praca została sfinansowana przez KBN w ramach grantu nr 9T 12B 028 14 p. t. „Bioutlenianie powierzchni ziarn mineralnych dla łatwiejszej ekstrakcji metali szlachetnych”.

LITERATURA

- BERG A. H., 1961, *Roasting of sulphide ores in fluid bed roaster*, Can. Min. Metall. Bull., 54 (8), s. 595-600
- BUDZYŃSKA H., 1971, *Mineralogia złoża arsenowego w Złotym Stoku*, Arch. Min. PAN. T. 29, z. 1 i 2, s. 29-75
- KOWALSKI W. M., 1969, *Minerały kruszcowe ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Prac. Miner. nr 16
- KUZNETSOV S. J., 1963, *Biochemistry of sulfur*, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Biol. 28, s. 668-680
- MIKULSKI S. Z., 1996, *Złoto z kamieniołomu Złoty Jar koło Złotego Stoku (Sudety)*, Przegląd geologiczny, 44, (12), s. 105-121
- MUSZER A., 1992, *Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Arch. Miner
- MUSZER A., 1997, *Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej*, Acta Univ. Vratis. Prace Geol., t. 46 Wrocław
- NEUHAUS A., 1933, *Die Arsen Golderzlagerstätte von Reichenstein in Schlesien*, Arch. Lagerst. Forsch. Bd 56
- PEARS M. J., 1980, *Chemical studies of oxidation of sulphide concentrates*, Transactions IMM, 89, s. 26-36
- SADOWSKI Z., FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J., 1998, *Rola mikroorganizmów w przeróbce rud zawierających złoto*, Fizykochem. Prob. Mineral., XXXV seminarium, s.151-165
- SCHODER A., 1933, *Geschichtliches zur Tasenoljahrfeier, 1000 Jahre Berghau, Złoty Stok*

- SILVERMAN M. P., LUNDGREN D. G., 1959, *Studies on the chemoautotrophic iron bacterium T. ferrooxidans I An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields*, J. Bacteriol., 77, s. 642-647
- WAKSMAN S. A., STARKEY R. L., 1923, *The growth and respiration of sulfur-oxidizing bacteria*, J. Gen. Physiol., 5, s.285-310
- WAKSMAN S. A., JOFFE I. S., 1932, *Microorganisms concerned with the oxidation of sulfur oxidizing organism isolated from the soil*, J. Bacteriol., 7, s. 239-256.

Sadowski Z., Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., The isolation of bacteria *Thiobacillus* from Zloty Stok deposit, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33 (1999), 191-199, (Polish text)

The aim of this work was to select bacteria and study their physiology from mining sources (Zloty Stok deposit). The most frequently isolated species from mining ecosystems are strains of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. A decrease of pH during *T.ferrooxidans* growth was observed for F2-98, F4-98 and F5-98 strains. The highest growth rate of bacteria was obtained for the strain of *T. ferrooxidans* F4-98.

WŁADYSŁAW WALKOWIAK*, MAŁGORZATA ULEWICZ**

KINETICS STUDIES OF ION FLOTATION

We present a review of kinetic studies on flotation methods with zero-, first-, second- and log-log models. We propose a general kinetic equation to evaluate literature data as well as our own results. To calculate values of rate constants (k) and order of flotation (n) and determination coefficients (R^2) Statistica Program was applied. An original method of floated ions concentration detection vs. time during each experiment by means of radioactive tracers has been proposed. We have verified chosen kinetics literature data showing values of k , n , and R^2 . Some unexpected kinetics calculations were received for data published by Skrylev and Legicenko (1981). We have found, on the example of zinc(II) ions, that where no sublate was precipitated in the aqueous phase, the order of flotation was close to one with good data fitting. In the presence of insoluble sublate in the aqueous solutions a characteristic inflection appears on flotation curves. Much better fitting is reached after dividing those curves into two parts; for the first stage we observed the flotation order to be close zero, and for the second stage the order of flotation was close one.

INTRODUCTION

There are several separation techniques employing adsorption on gas bubbles (Karger et al., 1967). These methods are divided into two categories, i. e. foam separation and nonfoaming adsorptive bubble separation techniques. The foam separation techniques can be subdivided into foam fractionation and flotation. Flotation methods include: ore flotation, macroflotation, colloidal flotation, ion flotation, molecular flotation, and precipitate flotation.

Ion flotation involves the removal of surface inactive ions from dilute aqueous solutions by the introduction of a surfactant and the subsequent passage of bubbles through the solution (Sebba, 1962). As a result of the process, a solid known as the sublate appears on the surface of gas/aqueous solution. Higher concentrations of floated ions and the surfactant may lead to precipitation of sublate in the bulk aqueous solution. If the species form a soluble complex or an ion pair with opposite charged surfactant ion, the process is called a foam fractionation. The foam fractionation is

* Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Wyb. Wyspiańskiego 27, email: Walkowiak@ichn.ch.pwr.wroc.pl

** Department of Chemistry, Technical University of Częstochowa, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 19, email: Ulewicz@mim.pcz.czest.pl

often confused with the ion flotation and sometimes these two processes occur simultaneously (Walkowiak, 1992).

Precipitate flotation is a froth flotation in which a precipitate is removed but the precipitating agent is other than the surfactant. Solvent sublation is a nonfoaming adsorptive bubble separation process where the enriched material adsorbs on a gas bubble surface and is then collected in an organic solvent. There are few reviews of foam fractionations, ion flotations, precipitate flotations and solvent sublations (Lemlich, 1972; Golman, 1982; Wilson and Clarke, 1983; Grieves, 1990).

We now present a review of kinetic studies on ion flotation (and/or foam fractionation), precipitate flotation, solvent sublation, and ore flotation. We propose a general kinetic equation to evaluate literature data as well as our own results.

REVIEW OF KINETIC STUDIES OF FLOTATION METHODS

The first kinetic studies of ion flotation process were carried out by Rubin et al. (1966, 1968). They studied the ion flotation of copper(II) with sodium lauryl sulfate. As a result a soluble copper(II) cation - surfactant product was floated, for which a first - order equation, can be applied:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c_i}{c_i - c_r} k(c - c_r) \quad (1)$$

where: c_i - initial concentration of floated ions, c_r - concentration of ions in residual solution, k - kinetic rate constant.

After integration:

$$\log(M - R) = \log M - \frac{0.434c_i}{M} kt \quad (2)$$

where: $R = 1 - \frac{c}{c_i}$, $M = 1 - \frac{c_r}{c_i}$ (maximal flotation removal).

Also the lead(II) and iron(III) cations with sodium lauryl sulfate were floated and semi - log equation was found to fit the data reasonable. The second equation for insoluble systems, i.e. for precipitate flotation, is exponential with the integration form (Rubin, 1968):

$$\log(M - R) = \log B - m \log t \quad (3)$$

where: m and B are constants.

Product of m and B is the rate constant in the differential form of equation (3). The log - log plots of precipitate flotation data for copper(II) and lead(II) hydroxides with sodium lauryl sulfate show that equation (3) fits these data quite reasonable.

Kinetics studies on the foam separation of thorium(IV) ions from nitric media at pH ranged from 2.6 to 6.5 with sodium lauryl sulphate were done by Shakir and Samy (1979). In experimental conditions a colloidal sublate, as a result of interaction of ions and surfactant, was formed and a bulk aqueous solution became turbid. The rate data were found to confirm to the first - order equation (2). This indicates that thorium is being removed by a partition mechanism. Thorium at pH equal to 2.6 is being removed in two stages and the removal rate at the first stage is lower than that at the second stage. According to Shakir and Samy (1979) it implies the existence of two types of thorium(IV) cations, which have different removal tendencies. At pH 6.5, where hydrous thorium oxide is precipitated, the rate data are not described by semi - log equation (2) but a reasonable fit for log - log equation (3).

Also Skrylev and Amonov (1973) studied kinetics of ion flotation process. They found out the first - order kinetics for flotation of cobalt(II) and nickel(II) cations with sodium lauryl sulfate. According to Sviridov et al. (1982) the flotation data for indium(III) fit reasonably the following kinetic equation:

$$\log(100 - x) = 2 - \frac{k}{2.3} t \quad (4)$$

where: x is the sublate concentration. Also first order kinetics was confirmed for flotation of thorium(IV) ions (Skrylev et al., 1993,1996), and for flotation of cobalt(II) ions (Skrylev et al., 1988).

The mathematical model for the solvent sublation process was proposed by Stachurski (1970, 1974). This stochastic model takes into consideration both adsorption and desorption of ions on surface of gas bubbles passing through the aqueous solution to the organic phase. According to this model the mean value of random variable $E \{n(t)\}$ is:

$$E \{n(t)\} = N (1 - e^{-\alpha t}) \quad (5)$$

where: N - the number of sublate molecules in solution at time $t = 0$, $n(t)$ - the number of sublate molecules floated at time t , α - constant value. It indicates that the first - order equation is describing the solvent sublation process.

Skrylev et al. (1981) found that kinetics of uranium(VI) carbonates flotation using diocetylamine as a surfactant can be described by a second - order equation:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_i} = kt \quad (6)$$

It was noticed that floated sublates were in the colloidal form. The second - order equation flotation process was also reported for the flotation of La(III) cations with fatty acids (Skrylev et al., 1987). It was found that depends on applied surfactants the kinetics is first or second order. Another confirmation of second order kinetics is in

paper by Sviridov (1986), in which results for flotation of copper(II) tartrates by cetylpyridinium chloride are presented.

Goldman (1979) as well as Skrylev and Amonov (1973) have found the kinetic zero-order equation for flotation data of homogenous systems:

$$c_i - c = -kt \quad (7)$$

Zivanov et al. (1976) has proposed for precipitate flotation the modified form of equation (3):

$$\log(1 - R) = Z - k_p \log t \quad (8)$$

where: Z and k_p are constants.

The kinetic data for precipitate flotation of copper(II) hydroxide by dodecylbenzene sulfonate were fitting the equation (8) reasonable (Golman, 1979). Preliminary studies on ion flotation kinetics were done in our research group a few years ago (Walkowiak et al., 1990; Walkowiak, 1992).

The first example of mineral processing modelling is in Zuniga paper (1935), who found out that his experimental data could be fitted by an equation of the form:

$$M = M_i(1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

where: M is the amount of mineral floated, and M_i is the initial amount of mineral in the cell. Jowett and Safvi (1960) applied the equation (9) as a basis to assume the flotation rate is govern by first order kinetics. In investigations of Jowett and Safvi (1960); Horst (1958); Bennett and Chapman (1960) the flotation rate is described by an equation of the form:

$$\frac{dM}{dt} = k(M_i - M)^n \quad n > 1 \quad (10)$$

Higher order rates corresponding to $n = 2$ (Jowett and Safvi, 1960; Horst, 1958), and $n = 1.55$ to 2.8 (Matveenko, 1957) were found. Ek (1992) presents a review of mineral flotation kinetics including theoretical approaches and kinetic models. He has shown an example of flotation calculation for copper flotation in a pneumatic cell processing a chalcopyrite ore. These results were studied by a computer program testing out the 9 models, and equation (9) was found to fit the data better than the other ones.

CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL

The review presented shows that the kinetics of ion flotation methods is not so far clearly established. In addition, the fitting of experimental data to adequate kinetic equation is shown only in the form of plots. But no statistical measure of flotation data fitting is presented. Our approach to the flotation kinetics is to apply a general equation describing the dependence of floated ions concentration vs. time. We propose the following equation to calculate rate constant and order of flotation:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{c_i}{c_i - c_r} k(c - c_r)^n \quad (11)$$

After integration two equations can be found to calculate values of k and n :

$$k = -\frac{c_i - c_r}{c_i t} \ln \frac{c - c_r}{c_i - c_r} \quad \text{for } n = 1 \quad (12)$$

$$k = \frac{c_i - c_r}{c_i(n-1)t} \left[\frac{1}{(c - c_r)^{n-1}} - \frac{1}{(c_i - c_r)^{n-1}} \right] \quad \text{for } n \neq 1 \quad (13)$$

To calculate values of n and k Statistica Program (Version 5.0) was applied. The procedure "Multiple Regression", which allows to analyse the relationship between dependent variable, i.e. c , and two independent variables, i.e. n and k , was used. The program also allows to find the determination coefficient (R^2), which is from 0 to 1.0000 and can be treated as a measure of data fitting to equations (12) or (13).

In all reviewed papers researchers were sampling aqueous solutions getting from a few to dozen or so points on a plot of concentration of floated ions vs. time. In our research group an original method of floated ions concentration detection vs. time during each experiment by means of radioactive tracers and gamma radiation spectrometry has been developed. This procedure first time described by Charewicz and Niemiec (1969) was recently improved. The apparatus scheme is presented in Fig.1.

A single channel, gamma radiation spectrometer with a spectrometric scintillation probe as a detector of radiation intensity of specific activity was used. The specific activity of aqueous solution was measured continuously by a recorder to obtain the flotation curve. On the other hand, analog impulses were converted into digital signals and collected every 0.5-minute on a file of PC 486 computer. Gamma radioactive isotopes, were used as analytical tracers and their characteristic is shown in table 1. The used isotopes were of sufficiently high-energy (Zn-65, and Pt-193) or carrier free (Co-58) to neglect the effect of carrier concentration.

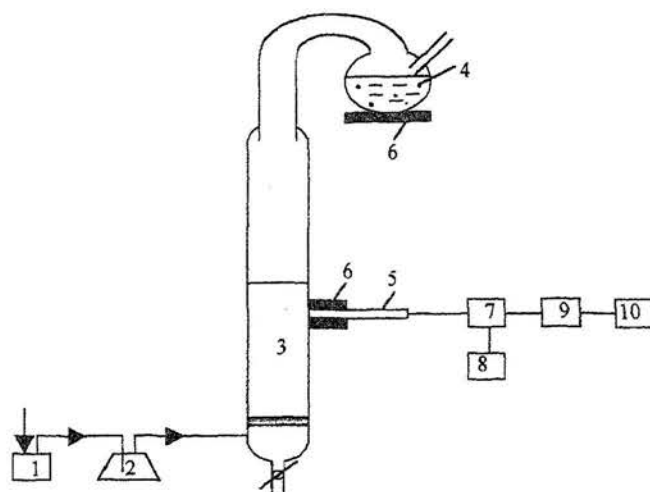


Fig. 1. Apparatus for ion flotation process: 1 - gas flow and pressure meter, 2 - humidifier, 3 - flotation column, 4 - foam receiver, 5 - spectrometric scintillation probe, 6 - lead screen, 7 - one channel gamma spectrometer, 8 - recorder, 9 - analog/digital converter, 10 - computer.

Rys. 1. Aparatura do procesu flotacji jonów.

Table 1. Characteristic of applied radioactive isotopes

Tabela 1. Charakterystyka użytych izotopów promieniotwórczych

Isotope	Half life (days)	Energy of peak (fJ)	Specific energy (GBq/g)
Co - 58	72	129.6	Carrier free
Zn - 65	245	179.4	9.2
Pt - 193	4.3	10.7	30.0

RESULTS AND DISCUSION

Kinetic curves for ion and precipitate flotation obtained by Rubín (1968), Skrylev et al. (1993), Shakir and Samy (1979), and Zivanov et al. (1976) are presented in Figs. 2 - 6. On plots are shown experimental data and values of k and n obtained from equations (12) or (13) (right side of the plot). In *italic* the values of k , n and R^2 for assumed kinetic orders (i.e. 0.000, 1.000, or 2.000) are presented.

As can be seen from Fig.2 the experimental data for iron(III) flotation at pH = 2.5 fit the equation (12) for $n = 0.765$ with high determination coefficient, i.e. 0.9939. It means that order of ion flotation process is different from 1.000. Assuming that $n = 1.000$ the fitting of 7 experimental points to the equation (11) is rather poor ($R^2 = 0.9509$). On the other hand, for precipitate flotation data (pH = 4.1) order of this process was found to be 1.673 with $R^2 = 0.9944$.

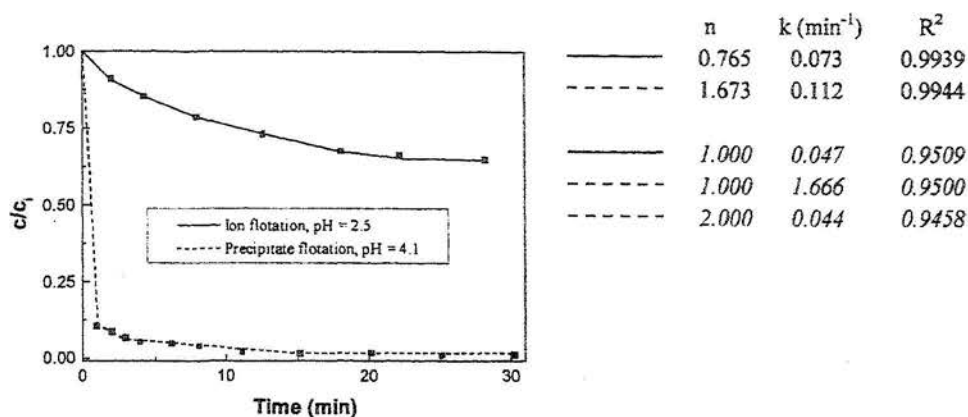


Fig. 2. Kinetic curves for the ion flotation of $2.0 \cdot 10^{-4}$ M iron(III) with sodium lauryl sulfate (Rubin, 1968), and results of kinetic calculations

Rys. 2. Krzywe kinetyczne flotacji jonów żelaza(III) sulfonianem dodecylo sodowym oraz wyniki obliczeń kinetycznych

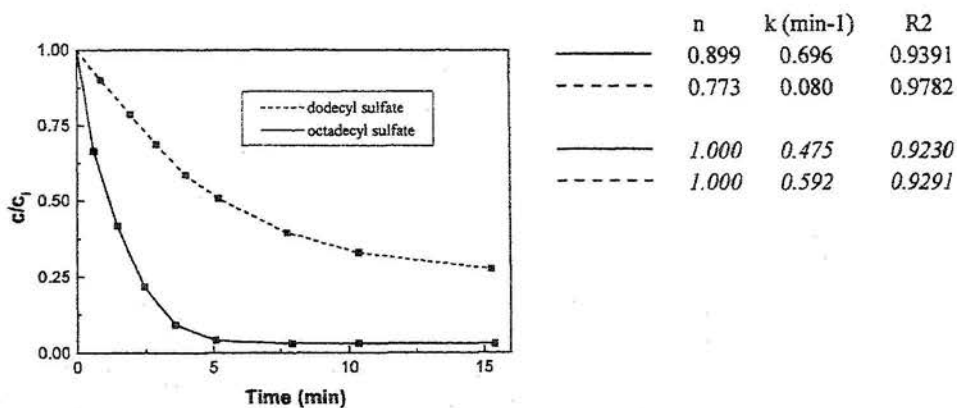


Fig. 3. Kinetic curves for the thorium(IV) ion flotation with alkylsulfates (Skrylev et al., 1993), and results of the kinetic calculations

Rys. 3. Krzywe kinetyczne flotacji jonów toru(IV) za pomocą alkylsulfonianów oraz wyniki obliczeń kinetycznych

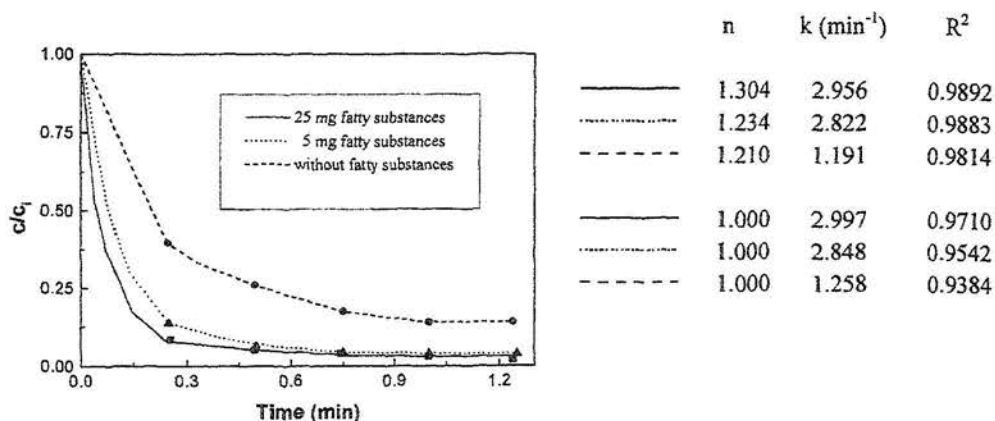


Fig. 4. Kinetic curves for the precipitate flotation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Zivanov et al., 1976), and results of kinetic calculations

Rys. 4. Krzywe kinetyczne flotacji osadów $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oraz wyniki obliczeń kinetycznych

Also according to Skrylev et al. (1993) the order of ion flotation process is one; their experimental data are shown in Fig. 3. For both surfactants used the calculated order of flotation process was found to be different from 1.000, i.e. 0.899 for tetradecyl sulfate and 0.773 for octadecyl sulfate. But determination coefficients were not so good, i.e. 0.9391, and 0.9782, respectively. Assuming that kinetic order is equal to 1.000 we received not so good data fitting since determination coefficients dropped to 0.9230, and 0.9291, respectively. In Fig. 4 are presented the kinetic experimental data of Zivanov et al. (1976), who suggested the log – log equation (8) as the best fitting of copper(II) hydroxide flotation data. We obtained the order of flotation for kinetic curves to be equal from 1.304 to 1.210 with good data fitting.

Unexpected kinetic calculations were received for data presented in Fig. 5. According to Skrylev and Legicenko (1981), the kinetic order of flotation is two. But we obtained values of n to be close or equal 1.000 with good fitting of experimental data (with R^2 0.9809 and 0.9834, respectively). Assuming that order of flotation is equal 2.000 the fitting of Skrylev and Legicenko data (1981) to equation (6) is not good since determination coefficients were equal to 0.8051 and 0.8175.

An interesting results of kinetic calculations are received from Shakir and Samy (1979) (Fig. 6). At $\text{pH} = 2.6$ the thorium(IV) ions are floated in two stages. Our calculations confirm these observations. For the whole flotation curve the kinetics order was equal to 0.992 with not quite good data fitting ($R^2 = 0.9727$). But dividing these flotation curves into two parts we received very well fitting of both stages. For the first stage n was equal to 0.004 ($R^2 = 0.9988$), while for the second stage n was equal to 1.002 ($R^2 = 0.9924$).

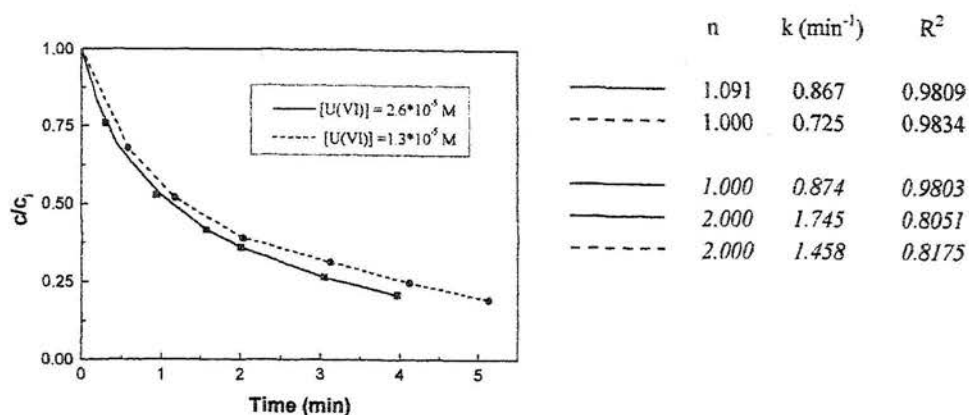


Fig.5. Kinetic curves for the uranium(VI) ion flotation (Skrylev et al., 1981), and results of kinetic calculations

Rys. 5. Krzywe kinetyczne flotacji jonów uranu(VI) oraz wyniki obliczeń kinetycznych

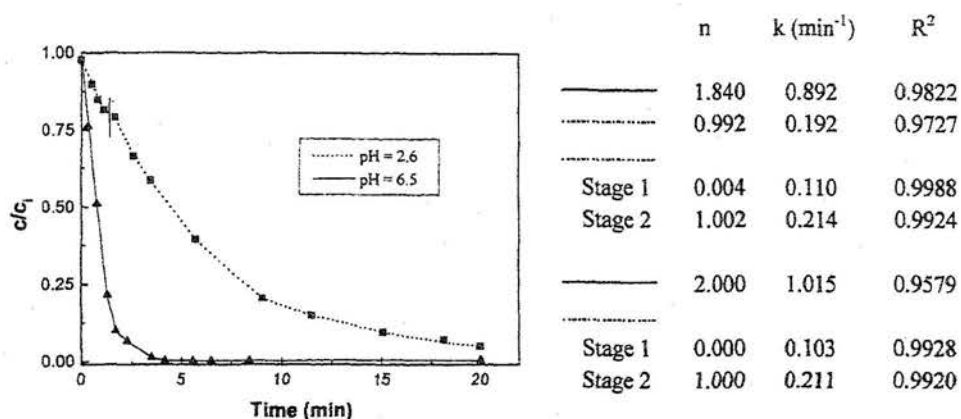


Fig.6. Kinetic curves for the thorium(IV) ions with sodium lauryl sulphate (Shakir and Samy, 1979), and results of the kinetic calculations

Rys. 6. Krzywe kinetyczne flotacji jonów toru(IV) siarczanem laurylo sodowym oraz wyniki obliczeń kinetycznych

We also verify the kinetic data of ore flotation obtained by Ek (1992). According to him the first – order equation fits the data the best. Our calculations show that applying equation (13) the best fitting is for $n = 0.894$ ($R^2 = 0.9950$). For assumed $n = 1.000$ determination coefficient was still very high, i.e. 0.9922.

Flotation curves, which are received by us, are shown in Figures 7-9.

Previously it was found (Walkowiak and Bartecki, 1973; Walkowiak, 1980, 1992) that the presence of sublate in the bulk aqueous solution is main factor influencing the ion flotation runs. Also our kinetic studies confirm it and curves shown in Fig. 7 are quite different from those in Figs. 8 and 9. The main reason of observed feature is that curves in Fig. 7 are for flotations where no sublate was precipitated in the aqueous phase. In this case the order of flotation was found to be from 0.654 to 0.999, at good data fitting (R^2 from 0.9962 to 0.9971).

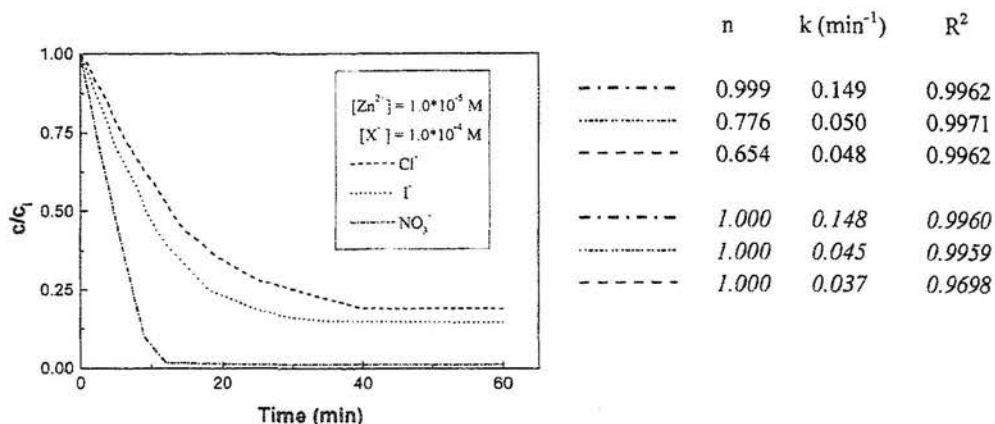


Fig. 7. Flotation curves for the zinc(II) ions by $2.0 \cdot 10^{-4}$ M sodium dodecylbenzenesulfonate with kinetic calculation results

Rys. 7. Krzywe flotacyjne jonów cynku(II) sulfonianem dodecylo sodowym oraz wyniki obliczeń kinetycznych

In the presence of insoluble sublate in the aqueous solution a characteristic inflection appears on flotation curves (Figs. 8 and 9). This is a reason why flotation data fitting for those curves is not good (R^2 are 0.7935 and 0.8276 for PtCl_6^{2-} , as well as 0.8776 and 0.9473 for $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, respectively). Much better fitting is reached after dividing those curves into two parts.

For the first stage we observed the flotation order to be close zero, i.e. 0.021 or 0.030 for PtCl_6^{2-} , and 0.001 or 0.002 for $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ with much better data fitting than for whole curves. On the other hand, for the second stage the order of flotation is close one, i.e. 0.938 or 0.956 for PtCl_6^{2-} , and 0.878 or 0.986 for $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ with quite good data fitting. The same feature was observed previously by Shakir and Samy (1979).

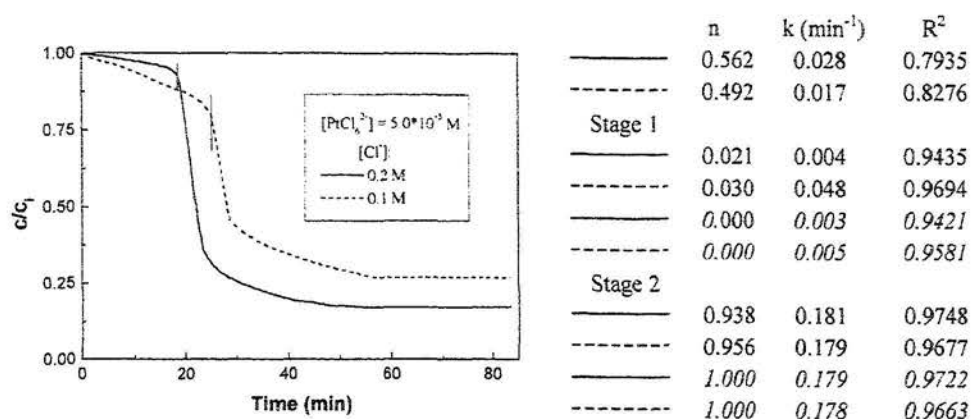


Fig. 8. Flotation curves for the PtCl_6^{2-} ions by $2.0 \cdot 10^{-4}$ M cetylpyridinium chloride with kinetic calculation results

Rys. 8. Krzywe flotacyjne jonów PtCl_6^{2-} chlorkiem cetylopirydyniowym oraz wyniki obliczeń kinetycznych

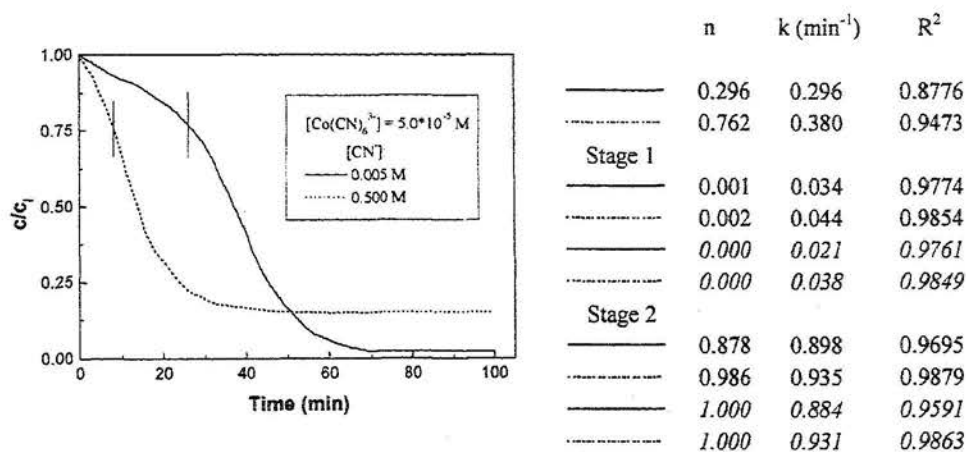


Fig. 9. Flotation curves for the of $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ions by $2.0 \cdot 10^{-4}$ M cetylpyridinium chloride with kinetic calculation results

Rys. 9. Krzywe flotacyjne jonów $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ chlorkiem cetylopirydyniowym oraz wyniki obliczeń kinetycznych

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support of this work was provide by Polish Science Foundation Grant No. 3T 09B 08417.

REFERENCES

- CHAREWICZ W., NIEMIEC J., 1969, *Flotation of anions using cationic surfactants, I. Flotation of molibdates*, *Nukleonika*, 14, 17-27.
- EK C., 1992, *Flotation kinetics* [In]: *Innovations in flotation technology*, Ed. by Mavros P. and Matis K. A., NATO ASI Series, Series E: Vol 208, Kulwer Acad. Publ., London, 183-210.
- GOLMAN A. M., 1979, *Vaprosy teorii ionnoj flotacii*, [In]: *Sovremennoe sostojenie i perspektivy rozvitja teorii flotacii*, Izd. Nauka, Moscow, 4, 147-171.
- GOLMAN A. M., 1982, *Ionnaja flotacija*, Nedra, Moscow.
- GRIEVES R. B., 1990, *Foam fractionation and ion flotation of simple and complex anions with cationic surfactants*, *Israel J. Chem.*, 30, 263-270.
- HORST W. E., 1958, *Scale – up relationships in spodumene flotation*, *Min. Engng.*, 10, 1182-1185.
- JOWETT A., SAFVI S.M., 1960, *Refinements in methods of determining flotation rates*, *AIME*, 217, 351-357.
- KARGER B. L., GRIEVES R. B., LEMICH R., RUBIN A. J., SEBBA F., 1967, *Note – Nomenclature recommendations for adsorptive bubble separation methods*, *Sep. Sci.*, 2, 401-404 .
- LEMLICH R., 1972, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, New York.
- MATATVEENKO N. V., 1957, *Kinetics of flotation in the basis of analogy between absorption and mineralization of air bubbles*, *Tsvetn. Metall.*, 30, 5-8.
- RUBIN A. J., 1968, *Removal of trace metals by foam separation process*, *J. Amer. Water Works Association*, 60, 822-845.
- RUBIN A. J., JOHNSON J.D., LAMB J.C., 1966, *Comparison of variables in ion and precipitate flotation*, *Ind. and Eng. Chem.*, 5, 368-375.
- SEBBA F., 1962, *Ion flotation*, Elsevier, Amsterdam.
- SHAKIR K., SAMY S., 1979, *Kinetic studies on the foam separation of thorium(IV) with sodium lauryl sulphate*, *Colloid & Polymer Sci.*, 257, 420-426.
- SKRYLEV L. D., AMANOV K. B., 1973, *Kinetika ionnoj flotacii*, *Z. Prikl. Chimii*, 56, 811-824.
- SKRYLEV L. D., KOSTNIK V. V., PURITCH A. N., OS'MACHKO G. F., 1988, *Ion flotation of cobalt with dispersed solid solutions of saturated fatty acids*, *Tsvetn. Metall.*, 1, 2-6.

- SKRYLEV L. D., PERLOVA O. V., SAZONOVA V. F., 1993, *Kinetics of flotation recovery of thorium by using sodium alkylsulfates*, Zh. Prikl. Khim., 66, 1170-1173.
- SKRYLEV L. D., SAZONOVA V. F., PERLOVA O.V., STOYANOVA N. G., 1996, *Kinetics of thorium ion flotation with potassium alkyl carboxylate collector*, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gorn. Zh., 7, 143-147.
- SKRYLEV L. D., LEGECIENKO I. A., MENCUK W. W., KONBATIEVA S. S., 1981, *Kinetika flotacionnogo wydelenia urana iz jego razbavlenykh karbonatnykh rastvorov*, Z. Prikl. Khimii, 54, 2137-2140.
- SKRYLEV L. D., SAZONOVA V. F., SKRYLEVA T. L., 1987, *Vlijanie dliny uglevodorodnoj cepi kalievych myl zirnykh kislot na kinetiku flotacionnogo ubydenija ionov polivalentnykh metallov obrannykh s ich pomoscju*, Tsvetn. Metall. 1, 16-21.
- STACHURSKI J., 1970, *The mathematical model for the ion-extraction flotation process*, Archiwum Górnictwa, Vol.15, 219-227.
- STACHURSKI J., SZEGŁOWSKI Z., 1974, *Verification of stochastic model for a frothless solvent ion flotation using thulium and americium*, Sep. Sci., 9, 313-324.
- SVIRIDOV V. V., GOMZIKOV A. I., SKRYLEV L. D., 1986, *Kinetika ionnoj flotacii*, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. 2, 3-8.
- SVIRIDOV V. V., MALACEV G. I., CHOCHLOV V. V., SKRYLEV L. D., 1982, *Kinetika flotacii polifosfatov indija*, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. 3, 48-53.
- WALKOWIAK W., BARTECKI A., 1973, *Flotation of complex ions the VIIIth subgroup. II. Flotation of $PdCl_6^{2-}$ anions*, Nukleonika, 18, 209-218,
- WALKOWIAK W., 1980, *Ion flotation and solvent sublation of cobalt cyanide complex*, J. Chem. Tech. Biotechnol., 30, 611-619,
- WALKOWIAK W., KUŚMIERZ B., KOPCIUCH A., 1990, *Kinetyka flotacji jonów na przykładzie jonów kobaltu (II) i (III)*, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 22, 43-54.
- WALKOWIAK W., 1992, *Selective ion flotation*. [In]: Innovation in flotation technology, Ed. by Mavros P. and Matis K. A., NATO ASI Series, Series E, Vol. 208, Kulwer Acad. Publ., London, 455 – 473.
- WILSON D. J., CLARKE A. N., 1983, *Topics in foam flotation*, Dekker, New York.
- ZIVANOV Z., MISKOVIC E., TORGL N., KARLOVIC E., 1976, *Effect of fatty substances and of the NaCl-CaCl₂ mixture on the recovery of copper hydroxide by flotation with sodium dodecylbenzene sulfonate as a collector*, Zb. Priv. Naukie, Matica Srp., 51, 217-226.
- ZUNIGA H. G., 1935, *Flotation recovery is an exponential function of its rate*, Boln. Soc. Nac. Min., Santiago, 47, 83-86.

Walkowiak W., Ulewicz M., Studia kinetyczne flotacji jonów, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33 (1999), 201-214, (w jęz. angielskim)

Dokonano przeglądu literatury kinetyki metod flotacyjnych opisując modele flotacji: zero-, pierwszo- i drugorzędowy a także tzw. model podwójnie logarytmiczny. Zaproponowano ciągłą metodę uzyskiwania krzywych kinetycznych poprzez zastosowanie gamma radioaktywnych wskaźników izotopowych oraz odpowiedniego oprogramowania umożliwiającego zapisywanie do pliku krzywej flotacji w postaci kilkudziesięciu punktów pomiarowych. Ponadto autorzy proponują uniwersalny model kinetyczny, w którym stężenie flotowanych jonów jest funkcją czasu dla nieznannej wartości stałej kinetycznej k i rzędu flotacji n . Program „Statistica” użyto do obliczania wartości k i n oraz współczynnika determinacji. Zweryfikowano wybrane literaturowe dane kinetyczne pokazując wartości k i n oraz współczynniki determinacji. Nie zawsze uzyskano zgodność obliczonych wartości rzędowości flotacji z poglądami autorów cytowanych prac; w szczególności nie potwierdzono drugiego rzędu flotacji proponowanego przez Skryleva i Legicenko (1981). W pracy pokazano też wyniki obliczeń własnych krzywych kinetycznych dla jonów Zn^{2+} , $Co(CN)_6^{3-}$ i $PtCl_6^{2-}$. Stwierdzono, iż w przypadku nieobecności sublatu w objętości roztworu kinetyka flotacji jest bliska pierwszorzędowej natomiast w przypadku pojawiania się sublatu w objętości roztworu na krzywych kinetycznych pojawiają się charakterystyczne przegięcia ze słabym dopasowaniem do równania kinetycznego. Dopiero podzielenie krzywych na dwa odcinki prowadzi do dobrego dopasowania tj. części pierwszej i drugiej krzywej według odpowiednio równania zero – i pierwszorzędowego.

NOTATKI

NOTATKI

Wskazówki dla Autorów

• Artykuły należy nadsyłać w 2 egzemplarzach w terminie do 15 lutego. Redakcja prosi o nieprzysyłanie dyskietek komputerowych z tekstem referatu w tej fazie przygotowania materiałów do druku.

• Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu. Maszynopis powinien być starannie przygotowany zarówno pod względem treści, jaki i formy graficznej oraz sposobu pisania.

• Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku należy wcześniej uzgodnić z Redakcją.

• Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia pracy, tytuły, podpisy pod rysunkami i opisy tabel w języku polskim i angielskim.

• Kwalifikacja do druku następuje na podstawie dwóch recenzji.

• Prace zakwalifikowane do druku, po uwzględnieniu uwag recenzentów, powinny być przysłane do redakcji do 15 kwietnia każdego roku, w dwóch egzemplarzach i, dodatkowo, na dyskietce 3,5". Zaleca się używanie edytorów pracujących w środowisku *Windows*, takich jak *Ami Pro*, *Word*, *Word Perfect*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.

• Referaty nadesłane w formie maszynopisu będą przepisywane na dyskietki na koszt Autorów.

• Rysunki przeznaczone do publikacji muszą być wysokiej jakości. Mogą to być wydruki komputerowe bądź rysunki narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Zaleca się, aby niezależnie od dołączonych rysunków, nadsyłać je na dyskietkach w jednym z następujących formatów: *pcx*, *tif*, *wmf*. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem.

• Pozycje wykazu literatury podawać w kolejności alfabetycznej (nazwisko, inicjały imion, rok wydania), pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania (ew. wydawca), tom, nr zeszytu, numery stron. Cytowania w tekście: w nawiasach okrągłych podaje się nazwisko autora i rok wydania pracy. Nie wolno stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem (w nawiasie), w jakim języku jest napisany artykuł.

• Redakcja prosi Czytelników o przysyłanie tekstów polemicznych do prac publikowanych w *Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii* na adres Redakcji lub składania ich osobiście Redaktorom.

• Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty językowej.

• Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów oraz recenzentów.

W czasopiśmie są zamieszczane oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a zwłaszcza z przeróbką kopalni, metalurgią ekstrakcyjną, mineralogią stosowaną i dziedzinami pokrewnymi. Po uzgodnieniu z Redakcją będą również przyjmowane artykuły przeglądowe.

Akceptowane będą prace dotyczące nie tylko kopalni (surowców mineralnych pierwotnych), lecz także różnego rodzaju surowców wtórnych, przede wszystkim pochodzenia mineralnego, odpadów, substancji syntetycznych i innych materiałów, do przetwarzania których stosuje się metody przeróbki kopalni. Oczekiwane są również prace o ekologicznych aspektach przeróbki i wykorzystania surowców mineralnych.

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii ukazują się raz w roku, przed seminarium o tej samej nazwie, na którym autorzy będą proszeni o prezentację swoich prac. Wszelkie uwagi do opublikowanych prac, jak i wywiązująca się w trakcie seminarium dyskusja, na życzenie dyskutantów mogą być opublikowane w następnym numerze czasopisma.

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w następujących księgarniach:

„Politechnika”, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, budynek A-1 PWr, tel. (071) 320 25 34
„Tech”, plac Grunwaldzki 13,
50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr, tel. (071) 320 32 52
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 0137-1282

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii Nr 33, 1999