

A3809I

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

Physicochemical Problems of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

Dr. 12

ZESZYT/NO.

32

1998

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
32/1998

Instructions for preparation of manuscripts

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

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

Address of the Editorial Office

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

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

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
32/1998

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 32, 1998

Wrocław 1998

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
zeszyt 32, 1998

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 

Redaktorzy naukowi
Jan Drzymała, Andrzej Łuszczkiewicz

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

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

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

Adres Redakcji
Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej
Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
tel. 441201, 441202, fax: 448123, telex: 0712254 pwr.pl
E-mail: andrew@lms.ig.pwr.wroc.pl; jd@lms.ig.pwr.wroc.pl
http://www.ig.pwr.wroc.pl/conference/conf_uk.html
Siedziba Redakcji
Budynek Wydziału Górniczego Politechniki Wrocławskiej, pl. Teatralny 2, 50-051 Wrocław

ISSN 0137-1282



Wrocław, ul. Międzyzłeska 6
tel. (071) 67-80-31 w. 37, 67-29-33

SPIS TREŚCI

H. Kucha, I. R. Plimer, E. F. Stumpfl, Geochemistry and mineralogy of gold and PGE's in mesothermal and epithermal deposits and their bearing on the metal recovery.....	7
A. Grodzicki, Litostratygrafia, petrografia i mineralogia kenozoicznych piasków złotonośnych Dolnego Śląska.....	31
T. Chmielewski, Odzyskiwanie złota i platynowców z rudy pozabilansowej LGOM na drodze ługowania cyjankowego.....	43
K. St. Sztaba, Stopień segregacji jako podstawa oceny skuteczności technologicznej procesów przeróbki kopalin i jakości jej produktów.....	57
D. Vučinić, S. Popov, R. Tomanec, P. Lazić, Ethylxanthate adsorption and kinetics of adsorption on lead modified galena and sphalerite under flotation conditions.....	69
B. Kołodziej, A. Muszer, Z. Adamski, Ługowanie rudy złota ze Złotego Stoku roztworami chlorków w warunkach redukcyjnych.....	83
K. Małyś, S. Ng, J. Czarnecki, J. Masliyah, The method of determination of sizes, rise velocities and composition of aggregates floating to froth layer.....	91
J. J. Lekki, Termodynamiczny opis i flotometryczna ocena związków powierzchniowych ksantogenu.....	109
B. Cwalina, S. Ledakowicz, H. Fischer, Wpływ regulacji pH układu ługującego na przebieg chemicznej i bakteryjnej ekstrakcji niklu z pentlandytu.....	125
A. A.S. Seifelnassr, A.A. Ahmed, Enrichment of Abu-Tartur phosphate ore wastes.....	135
K. E. Özbas, S. Bilgen, C. Hicyilmaz, M. V. Kök, Thermogravimetric behaviour of some Turkish lignites of different sizes.....	149
T. Farbiszevska, T. Sudoł, J. Farbiszevska-Bajer, J. Sowa, I. Marcjasz, Porównanie metody biosanacji gleby z oleju napędowego z innymi metodami.....	157
G. Akdogan, D. Johns, Effect of ferric nitrate and pax on wet milling of quartz.....	165
A. Özkan, S. Aydogan, Ü. Akdemir, Bacterial leaching as a pre-treatment step for gold recovery from refractory ores.....	173
A. A. Abramov, D.V. Magazanik, Regularities of hydrophobisation and flotation of fluorite.....	183
A. M. Amer, Processing of low grade Egyptian manganese ore.....	195
A. Geveci, H. Keçeli, Y. Topkaya, N. Sevinç, Calcination of the Turkish manganese ore from Denizli-Tavas region.....	203
L. Burzyńska, P. Żabiński, A. Kowal, Zastosowanie mikroskopii AFM w analizie topografii powierzchni podczas anodowego roztwarzania siarczku miedzi (I).....	215
D. W. Fuerstenau, A.-Z. M. Abouzeid, The performance of the high pressure roll mill: effect of feed moisture.....	227
S. I. Mostafa, M. Y. Sada, S. N. Boulis, S.I. Hawash, Flotation of low grade siliceous calcareous phosphate ore.....	243
A. Jakubiak, J. Szymanowski, Ekstrakcja cynku (II) z roztworów chlorkowych ekstrahentem Kelex 100.....	255
N. A. Abdel-Khalek, F. Hassan, M.A. Arafa, Carrier flotation of ultrafine Egyptian kaolin.....	265
Y. D. Derevyankin, N. Ivanova, L. Derevyankina, Gold in potash ores of the Starobin deposit.....	275
G. S. Hansford, Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching.....	281

H. KUCHA^{*}, I. R. PLIMER^{**}, E. F. STUMPFL^{***}

GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF GOLD AND PGE'S IN MESOTHERMAL AND EPITHERMAL DEPOSITS AND THEIR BEARING ON THE METAL RECOVERY

In mesothermal-epithermal (below 250 °C) noble metal deposits mineralogy and geochemistry of Au, Pd and Pt are complex. The metals form substitutions in arsenides, antimonides, sulphides, organic matter, arsenates and oxysulphides. In some deposits the metals form their own oxysulphides, organometallic compounds, silicates, tellurides, selenides, sulphides, arsenides and arsenates. Such complex mineralogy and geochemistry of noble metals involving direct chemical bonding to the host lattice causes difficulties in the metal recovery. A treatment of such ores requires prior geochemical and mineralogical study to design optimal technology of the ore treatment.

INTRODUCTION

Ores of metallic gold are still the main type of Au ores treated today. They contain gold in concentration ranging from about 1 to a few dozen ppm. The main mineralogical type of gold in these deposits is metallic gold, and therefore the gold can be easily recovered either by gravity separation or by cyanization.

During past two decades industry started to turn an increasing attention to mesothermal and epithermal deposits, where gold mineralogy and geochemistry are very complex. They include such minerals like Au-tellurides: petzite Ag_3AuTe_2 , calaverite AuTe_2 , krennerite AuTe_2 , montbrayite $(\text{Au}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$; sulphides: uytenbogaardite Ag_3AuS_2 ; selenides; fischesserite Ag_3AuSe_2 ; bismuthides: maldonite Au_2Bi ; and thiosulphates $(\text{Au}, \text{Cu})\text{S}_2\text{O}_3$. Extraction of gold from the above discussed minerals by cyanization is not possible. The minerals have to be first converted by oxidation (roasting, chemical oxidation, bacterial oxidation) into oxide forms, which involves breaking of the Au-Te, Au-S, Au-Se chemical bonding (Yvonne et al., 1991). Only after breaking the chemical bond gold becomes susceptible to cyanide leaching. However, an identification of gold chemical bonding must be done prior to the

^{*}Institute of Geology and Mineral Deposits, 30-059 Krakow, ave Mickiewicza 30, Poland.

^{**}School of Earth Sciences, University of Melbourne, Parkville, 3052 Vic., Australia.

^{***}Institute of Mineralogy and Petrology, Mining University Leoben, A-8700 Leoben, Austria.

oxidation, otherwise wrong method of oxidation may produce a new, unleachable complex (Wagner et al., 1988). Mössbauer spectroscopy indicates that in gold silver chalcogenides Ag_3AuX_2 , where $X = \text{S, Se, Te}$, gold valency is +1 (Wagner et al., 1988, 1989).

In the recent times there is also an increasing treatment of ores with an “invisible” gold. In such ores gold occurs in the structure of the common minerals as discrete inclusions smaller than about 100nm, and therefore not detectable by optical and scanning electron microscopy. Minerals acting as hosts are most frequently arsenopyrite and pyrite, although invisible gold occurs also in pyrrhotite, chalcopyrite, bornite, galena and tetrahedrite. Mössbauer study shows gold to be chemically bound to the lattice of arsenopyrite or pyrite (Wagner et al., 1988, 1989). A High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTM) indicates that visible particles of gold are absent in host grains containing even up to 2000 ppm of Au (Cabri et al., 1989). However, many ores contain both the chemically bound gold and discrete particles of gold with size less than 100nm as well (Marion et al., 1991). The content of chemically bound gold in pyrite may reach 4000–5000 ppm (Marion et al., 1991) in Au rich zones. Discrete particles of native gold show valency 0, typical for metallic gold, and chemically bound Au shows valency +1.

The aim of this paper is to present mineralogy and geochemistry of gold associated with organic matter (Kupferschiefer, Maldon), oxysulphides (Mitterberg, Veitsch, Comet Mine, Barberton), sulphides (Kupferschiefer, Barberton, Mitterberg) and silicates (Maldon, Barramiya, Barberton), as well as platinum group element minerals related to the organic matter and redox interface in Kupferschiefer.

DEPOSITS STUDIED

The Barberton Mine is located in Transvaal, South Africa, in the Archean rocks comprising the Zwartkopie and Sheba Formations of the Onverwacht and Fig Tree Groups, respectively (Schouwstra, de Villiers, 1988). The locus for gold mineralization of the Main Reef Complex at Barberton is a major anticlinal structure (Birthday No. 2 Anticline), which consists of green quartz-carbonate schists and banded cherts (Zwartkopie Formation) with overlying shales and graywackes (Sheba Formation). The highest-grade gold mineralization occurs in fractures in sheared and brecciated rocks of the Sheba Formation and is associated with quartz-carbonate veins and disseminated sulphides. Gold occurs in association with sulphides – mainly as inclusions in pyrite and arsenopyrite. Pyrite is ubiquitous whereas arsenopyrite occurs in restricted areas of the fracture zones (Schouwstra, de Villiers, 1988). High gold grades correlate better with quantity of arsenopyrite than with quantity of pyrite. Associated minerals are gersdorffite, pyrrhotite, sphalerite, chalcopyrite, tetrahedrite, rutile, Fe-oxysulphides, anhydrite, chlorite, and graphite (Kucha et al., 1994). Arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite geothermometry indicates a temperature range of 350–400 °C (Schouwstra, de Villiers, 1988).

The Barramiya gold prospect is located in the southern part of the Eastern Desert, Egypt. The oldest rocks of the late Proterozoic age comprise graphite, actinolite, tremolite and chlorite schists. They are intruded by ultramafic rocks converted to serpentinite and talc carbonate rocks (El Shazly, 1977). Younger intrusions comprise two sets of granite and tonalite intrusions. Post granitic dykes include felsites, dacites as well as quartz veins with sulphides, gold and chlorites. The gold content in quartz veins varies between traces and 18, most often between 5 and 18 ppm. Gold is accompanied by: pyrite, gersdorffite, ankerite, siderite and As-bearing chlorite.

The Comet Mine, New South Wales, Australia, is one of slate belt-type gold deposits in the Armidale area of the New England Fold Belt hosted by Paleozoic carbonaceous metasediments (Plimer, 1982). The mine is located on the largest of the three parallel quartz pyritic veins that are hosted by the Permo-carboniferous Rockvale Adamellite, an S-type adamellite that forms a part of the Hillgrove suite of granitic rocks in the New England Fold Belt (Shaw & Flood, 1981). The veins which are enclosed by a narrow quartz-sericite-pyrite-chlorite alteration assemblage, comprise quartz, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, magnetite, haematite, Bi tellurides, gold and thiosulphates. Fluid inclusions temperatures reveal two thermal maxima at 290 and 400 °C and the ^{34}S values of sulphides group around 0 (Kucha et al., 1994).

The Kupferschiefer Cu–Ag deposits are located in the South-Western Poland. Mining operations at four mines „Lubin”, „Polkowice”, „Rudna” and „Sierszowice” produce per annum about 400,000 t Cu, 12,000 t Pb, 1,000 t Ag, 300 t Ni, 600 kg Au and 150 kg of Pt + Pd. Quantities of V, Mo and Co in the ore are similar to those of silver but none of these metals is recovered. Economic grade Cu-ore is present in white sandstone – ca. 50% of the Cu reserves, in black shale – ca. 20%, and in dark dolomite – ca. 30%. The average thickness of the mineralized horizon is about 4 m. The lateral zoning patterns are oriented radially outwards from Rote Föule in the following order: hematite – chalcocite – bornite – chalcopyrite – galena – sphalerite – pyrite (Rydzewski, 1976). The vertical zonation from the bottom upwards is: barren hematite–dispersed pyrite with minor chalcopyrite–copper sulphides–galena –sphalerite–pyrite. There are four types of epigenetic hematite in the ore zone (Kucha, 1995), each associated with different metals. Cu-, Pb-, Zn-, and pyrite-horizons may partly overlap but usually they are developed as clear units independent from changes in lithology (Kucha, 1990). The mineralization is discordant to time lines. The distribution of noble metals is controlled by the redox interface (Kucha, 1981, 1990; Kucha et al., 1993). The highest noble metals contents are observed at the redox interface, especially when the interface runs between black shale resting directly on the red sandstone, and/or when the interface is crossing stratigraphic boundaries of the black shale (Piestrzynski, Wodzicki, 1996). The first type of occurrence is observed in the Lubin West Mine, Polkowice East Mine and less in the Polkowice Central Mine, the second type of occurrence is seen mainly in the Polkowice West Mine (Piestrzynski, Wodzicki, 1996) as well as in the Sierszowice Mine (Kucha et al., 1993). On the reduced side of the redox boundary, 3 to 300 mm thick, there are:

electrum (Ag-rich gold), Pd arsenides, Ni–Co arsenides, Bi sulphides, native Bi, uraninite, brannerite, thucholite, Au–Pd–Pt-bearing thucholite, and covellite but the Cu content does not exceed 0.2–0.8 wt. % (Kucha 1982). The redox interface may be marked by two phase gold, where silver rich gold containing about 60 wt. % of Au is embedded in gold of high fineness containing 92–97 wt. % of Au (Kucha, Pocheč, 1983). On the oxidized side of the redox boundary which may be up to 50–60 cm thick the main mineral is haematite accompanied by gold of high fineness, platinian gold contains up to 1.60 wt. % of Pt, PdBi sobolevskite, $\text{Ag}_6\text{Au}_4\text{Pb}_2$, native Pb, PbSe clausenthalite, metallic palladium, relicts of metal-bearing organic matter replaced by black calcite (Kucha, 1981), and palladium arsenates. Characteristically only traces of Cu are observed on the reduced side of the redox interface. Larger quantities of copper appear 1.0–1.5 m. above the redox interface (Kucha, 1981, 1982). The temperature of the deposit formation was around 100 °C, as indicated by thermal stability of sulphide assemblages (Kucha, 1990).

Maldon, Victoria, Australia, hosts a number of auriferous quartz reefs which occur in argillaceous and arenaceous hornfelses, a variety of schists, and nodular schists (Moon, 1897) of early Ordovician age adjacent to the late Devonian Harcourt Granodiorite (Morgan & Woodland, 1990). Contact metamorphism converted the original sediments, which consisted mainly of greywackes and less frequently shales, predominantly into hornfelses composed of varying proportions of quartz, biotite, cordierite and andalusite. The sediments have been tightly folded along parallel axes approximately 230 m apart with extension at 345° (Ramsay & Willman, 1988; Morgan & Woodland, 1990). Mineralized faults are often sub-parallel to bedding. The quartz reefs are generally concordant with surrounding sediments, but in places they cross fold axes and sediment bedding and then they attain an increased thickness. The reefs predate at least the final stage of the granodiorite emplacement (Ramsay & Willman, 1988). The reefs and veins are composed of massive, milky quartz with a sulphide content of about 1% (Morgan & Woodland, 1990). Clean quartz contains little gold but dark patches in quartz are rich in gold (Moon, 1897). The sulphide assemblage includes (in decreasing abundance): pyrite, arsenopyrite, sphalerite, löllingite (FeAs_2), chalcopyrite, galena, pyrrhotite, marcasite, gold, maldonite, native Bi and Sb, stibnite, oxysulphides of Fe, Cu and Pb, ullmanite and $\text{Pb}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_4$. Gold is also accompanied by organic matter, As–chlorite and siderite. The oxide assemblage includes: rutile, ilmenite and magnetite.

The Mitterberg deposit is located in the Greywacke Zone close to the Calcareous Alps, Austria. It is composed of five major veins cross-cutting the Paleozoic strata of the Northern Greywacke Zone. The largest orebody is represented by the main vein (Hauptgang) extending W–E over a total distance of 11 km with thickness from 0.2 to 4 m, and 460 to 520 m of mineable vertical extent. The Hauptgang cuts through the Grey Formation (Silurian, Devonian) and the Violet Formation (Rotliegendes). The three veins of the Southern Orefield cut through the phyllites of the Grey Series. The main ore mineral at Mitterberg is chalcopyrite. Sb-fahlore (tetrahedrite) occurred

mainly at the upper sections of the veins. In some sectors of the veins larger amounts of arsenopyrite, gersdorffite, safflorite–löllingite–rammelsbergite, pyrite, and cubanite occur. The gangue minerals are carbonates, quartz and minor muscovite. Gold occurs as both visible and invisible mainly in tetrahedrite and less often in pyrite, gersdorffite, cubanite and chalcopyrite (Bernhard, 1966). Mineral separates show gold contents (ppm): tetrahedrite 18.7–52.5 (Kucha et al., 1997), and chalcopyrite from traces up to 1.5 (Bernhard, 1966). Mining at Mitterberg ceased in 1976. Ore reserves left underground amount up to 10.5 mio t with an average Cu grade of 1.5 wt. %.

MATERIALS AND METHODS

Samples were cut and polished in a careful way to avoid destruction of fragile micro-inclusions in gold (Kucha et al., 1994). Samples were ground dry on abrasive paper using progressively decreasing grain size until final grinding on paper with abrasive grains of 1 μm . Final polishing was completed with 1 μm diamond polishing spray. The chemical composition of minerals and the valencies of S, Fe, As and Au were determined with a Cameca SX50 microprobe with a stabilized electron beam at the School of Earth Sciences, University of Melbourne, Australia, at the Institute of Mineralogy and Petrology, Mining University Leoben, Austria with an ARL SEMQ microprobe, and with Camebax microprobe at the Institute of Material Sciences, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland. All used microprobes possessed stabilized electron beam. The beam stabilization permitted a much higher resolution and accuracy of valency determination than is possible using probes without such a facility (Kucha et al., 1989; Kucha et al., 1994). The technique of valency determination relied on general principles developed previously for iron and sulphur (Kucha et al., 1989).

Mineral compositions were determined at 20 kV using the following spectral lines and synthetic standards: F K α (CaF₂), Cl K α (NaCl), Na K α , Al K α , Si K α (NaAlSi₃O₈), Mg K α (Mg₂SiO₄), K K α (KAlSi₃O₈), Ca K α (CaCO₃), Ti K α , Mn K α , Fe K α and S K α (FeS₂), Co K α , Fe K α and As L α , K α (FeAsS), Zn K α , Ni K α and Sb L α (NiSbS), Ag L α and Au M α (Au–Ag alloy), Pb M α (PbS), Hg M α (HgS), and Bi M α . Oxygen and carbon were calculated by difference, but their content has also been checked at 10 kV using haematite and graphite as standards. The carbon content was measured on uncoated sample where a conductivity path was provided by a thin, self adhesive copper foil attached to the sample surface.

Sulphur valencies were measured with a PET crystal by determination of S K α and S K β shifts and S K β /S K α intensity ratios (Kucha et al., 1989), iron valencies were measured with a LiF crystal by determination of the Fe K β shift, arsenic valency was determined by measurement of As K β shift with a LiF crystal and As L β /As L α ratios with a PET crystal. Gold valency was determined by measurement of the Au

M β /Au M α intensity ratios using the following standards: pure Au (valency 0) and AuTe₂ (valency +1), gold cyanide AuCN adsorbed on activated carbon (valency +1), and gold bromide (AuBr₃) adsorbed on activated carbon (valency about +3).

Infrared absorption spectra were performed in reflected light mode using a microscope supplied with a Fourier infrared system with spot size varying from 7 to 10 μ m at the Institute of Forensic Research, Krakow, Poland.

PAY METALS ASSOCIATED WITH ORGANIC MATTER

The first occurrence of noble metals associated with organic matter was found in Kupferschiefer, Poland (Kucha, 1973, 1974, 1975, 1993). Pay metals occur also within reduction haloes in the Permian Sandstones of the Northern Switzerland (Hofmann, 1986). They were also found later in black shales in Canada, USA, and in metal-rich black shales of China (Parnell, 1988). An association of gold with organic matter in Witwatersrand gold and uranium deposits is known for a long time (Schidrowski, 1968). Recent studies indicate their presence also in uranium deposits related to organic matter. It appears that connection of pay metals with organic matter is frequent enough to be interested in this phenomenon also from a practical point of view. The problem will be demonstrated on examples from the Kupferschiefer, Poland, and Maldon, Australia.

Noble metals associated with clay-organic matrix of the Kupferschiefer

Extractable bitumens usually constitute no more than 1–2% of the total organic matter of the shale. Most of the organic matter is insoluble kerogen tightly intermixed with clay minerals forming a clay-organic matrix of the shale. Such a matrix may contain significant amounts of metals (Table 1).

Kerogen obtained after extraction of soluble bitumens and removal of carbonates by HCl, and of clay minerals by HF was studied by infrared spectroscopy. It is composed mainly of hydrocarbons with conjugated benzene rings. Some CO, OH, CH₂ and CH₃ groups are also present. They form short additives to aromatic rings and/or may be incorporated in insoluble resins.

Titanium is a common minor element in Kupferschiefer, and occurs in concentrations from 0.04 to 1.00 wt. %. The Ti budget is controlled by detrital TiO₂, and substitutions in the illite lattice. In the matrix of noble metal-bearing shale (Table 1) the Ti content varies from 0.008 to 4.61 wt. %, and usually is substituted in clay minerals but sometimes it is connected with brannerite (U, Ca, TR) (Ti, Fe)₂O₆ as indicated by an increased content of U.

The Fe content in black shale varies between 0.22 and 3.29 wt. % (Table 1). The distribution of Fe in the clay-organic matrix is controlled by minute inclusions of

sulphides, substitutions in clay minerals (Kucha, 1985), and by haematite on the oxidized side of the redox interface. An average Fe content in the matrix of noble metal-bearing shale determined by MPIXE is 0.71 wt. %, and by EPMA 0.91 wt. % (Table 1). These amounts of Fe may be entirely accommodated by clay minerals.

Table 1. Concentration of selected elements in the clay-organic matrix of the noble metal-bearing shale free of microscopically visible ore minerals (ppm)

Method	Beam size, μm	<i>n</i>	Ti	V	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Pd	Ag	Pt	Au	Pb	U	
PIXE	3000	10	4400	2450	2200	90	2000	50	38	≤ 20	90		≤ 40	≤ 80	20	min
			29300	5700	32900	1400	51300	4900	1080	70	2500		700	6700	3000	max
			13800	4000	10900	600	19400	1400	340	20	560		140	1300	800	mean
MPIXE	3	18	422	307	5270	130	415	490	63	≤ 15.3	≤ 20.1	≤ 6.0	≤ 12.5	≤ 85	170	min
			4896	1038	10777	3045	7650	7062	1572	88.0	196.6	28.0	238.3	109	2600	max
			3294	854	5270	689	1560	1945	261	43.7	91.7	11.0	108.7	94	788	mean
EPMA	1	56	≤ 80	≤ 200	2700	≤ 200	≤ 60	≤ 200	≤ 100	≤ 200	≤ 300	≤ 360	≤ 100		≤ 400	min
			46100	4000	13900	1600	8800	3500	880	1900	1000	600	1900		11300	max
			3375	1100	9100	400	1950	1500	211	55	300	62	70		846	mean

n – number of analyses, PIXE – Proton Induced X-ray Analysis, MPIXE – micro PIXE, EPMA – Electron Probe Microanalysis.

An average Ni content in the black shale is about 200 ppm, but in the very bottom part of the shale Ni abruptly increases up to 500 ppm (Kucha, 1976b). The matrix of noble metal-bearing shale contains 459 ppm Ni measured by MPIXE and 400 ppm measured by EPMA (Table 1). A part of Ni correlates with As and may be present as minute inclusions of sulphoarsenides in the matrix of noble metal-bearing shale. The remaining Ni not balanced by As may be, however, present in porphyrins.

The Cu content in the matrix of noble metal-bearing shale determined by MPIXE is 1587 ppm, and by EPMA is 1950 ppm (Table 1). A part of Cu occurs as microinclusions of sulphides, but a part is also bound to solid bitumens and clay minerals (Kucha, 1985).

The average As content in black shale is 250–300 ppm, with a rapid increase towards the bottom of the black shale (Kucha, 1993). Arsenic partly correlates with Cu, Ni and Co present as microinclusions of sulpho-arsenides in the black shale matrix (Kucha, 1976a, b). Arsenic which does not correlate with the above mentioned metals is bound to solid bitumens (Kucha, 1982).

The Pd content in the matrix of noble metal-bearing shale varies from ≤ 20 to 88 ppm (Table 1), but in the studied profile may reach 1900 ppm. Here Pd does not correlate with any of the other elements. It may suggest the presence of organometallic compounds specific for Pd. Apart from being present in the matrix of the shale as “invisible” palladium Pd forms numerous arsenides with size up to 100 μm (Kucha, 1984). They are intergrown with native gold.

The Pt content measured by MPIXE in the matrix of noble metal-bearing shale reaches occasionally 28 ppm (Table 1), but in more numerous EPMA analyses values as high as 600 ppm were found. Pt does not correlate significantly with any of the other elements. Platinum so far has been detected only in the clay-organic matrix of the shale, in thucholite, and as 1.6 wt. % admixture in platinian gold.

Gold is present in four points out of 28. Only at the point no 6 gold correlates with silver. This suggests the presence of microinclusion of Ag-rich gold. Such an interpretation is suggested by the chemical composition of electrum from Kupferschiefer which contains 55–63 wt. % of Au and 37–45 wt. % of Ag. In the remaining three points no silver was found. This may suggest that these Au peaks are connected with Ag-free solid bitumens containing organically-bound gold. Au $M\beta/AuM\alpha$ emission efficiency ratio suggests that gold at point % 5A has valency +1. Apart of organometallic compounds gold forms numerous native inclusions with size reaching up to 300 μm (Kucha, 1982, 1984).

The average U content in the mineralised area of Lubin is 61.5 ppm (Piestrzynski, 1990). The average U content in the matrix of noble metal-bearing shale determined by MPIXE is 495 ppm, and by EPMA is 846 ppm (Table 1). The main uranium carrier is thucholite, forming grains up to 4 mm in size in the shale. Minor uranium carriers are phosphates, and brannerite.

The above described relationships are characteristic for the matrix of noble metal-bearing shale on the reduced side of the redox interface. The presented results indicate that a significant part of Au, Pt, and Pd present in the matrix of noble metal-bearing shale may be chemically bound to organic matter.

Noble metals associated with organic matter (kerogen–thucholite) in Kupferschiefer

The organic matter constituting clay-organic matrix of Kupferschiefer is soluble in chloroform only in amounts of 1–2%, but may reach 19% in samples rich in alginite. The soluble organic matter is enriched in several metals: V, Fe, Co, Ni, Cu, As and Mo (Kucha, 1993). Vanadium and nickel are present as vanadyl ethioporphyrins (Kucha et al., 1983), and Ni porphyrins (Sawlowicz, 1985). Also some Fe and Mg are connected with pyrrole rings. Despite a high Cu content in some organic extracts no specific copper organic compounds have been found yet.

Thucholite is defined as a bitumen polymerized by radiolytic action of uranium and thorium (Schidlowski, 1968). In the Zechstein copper deposits thucholite is present in areas of γ -anomalies (Kucha et al., 1993) in black shale as rounded nodules, boundary dolomite, and in the top few cm of white sandstones as fillings, veinlets and cements of detrital grains. Within γ -anomalies, the thickness of the black shale is reduced, the Cu content is usually below 1 wt. % and the shale rests directly on the red sandstone free of copper mineralization (Piestrzynski, 1988). The last feature, i.e. a direct contact of red sandstone and black shale is the most important single factor

controlling a lateral distribution of γ -anomalies and an increased content of the pay metals as well (Kucha et al., 1993). This is connected with redox interface which may cross stratigraphic boundaries and shift also above the shale bringing with itself a few cm to 50 cm thick pay metal horizon.

Thucholite grains in black shale are up to 4 mm in size. The shale around thucholite exhibits disturbed lamination, providing evidence for the epigenetic growth of the thucholite with the matrix of the shale. Thucholite is composed of two optically distinct components: isotropic (A) and strongly anisotropic (B). Component A has reflectance in oil from 1.75 to 2.50%, with most measured values grouped around lower figure. The reflectance values are roughly parallel to the uranium content, i.e. the higher the U content the higher reflectance observed. The component A is richer in heavy metals than anisotropic component B. TEM study shows that thucholite A is not crystalline.

Component B is strongly anisotropic in reflected light and has reflectance close to graphite. Electron diffraction reveals three types of small scale ordering (domains) in anisotropic thucholite B: i) with typical graphite cell parameters $a_0 = 0.246$, and $c_0 = 0.672\text{nm}$, ii) with Van der Waals thickness of the benzene ring $a_0 = 0.246$, and $c_0 = 0.740\text{nm}$, and iii) with a greater thickness of the ring where CH_3 , CO , or OH groups are attached to conjugated benzene rings (Kucha, 1982, Kucha and Wieczorek, 1988). The discussed domains in thucholite are usually smaller than 100nm and therefore they are not detectable by standard X-ray diffraction techniques.

Thucholite contains ubiquitous inclusions of Cu–Bi sulphides, PdAs_2 , and native gold present at the boundary between isotropic component A and B. It seems that graphitization of thucholite A caused destruction of organometallic complexes and subsequent exsolution of noble metal minerals at the boundary of thucholite A and B. Similar mineral assemblage appears at the edge of thucholite. The contact of thucholite and replacive calcite may be regarded as micro-redox interface demonstrating that on such boundary there is an efficient accumulation of pay metals minerals.

Geochemistry of thucholite was studied with EPMA, PIXE, MPIXE, SXRFA, and TEM (Table 2). Several grains were studied including one with a profile traversing across the whole grain.

Uranium

Thucholite free of microscopically visible UO_2 grains have U contents ranging from ≤ 35 to 162400 ppm (Table 2). Optical and Transmission Electron Microscopy (TEM) shows that budget of uranium in thucholite is controlled by three major phases:

- Uraninite. Hipidiomorphic uraninite has size up to 25 μm . TEM diffraction gives unit cell size $a_0 = 0.542$ (0.004nm close to Th-free uraninite. Uraninite forms also submicroscopic inclusions in the thucholite matrix. Such inclusions have sharp contacts to the enclosing organic matrix and sizes ranging from 0.04 to 0.02 μm .

• Brannerite (U, Ca, TR) (Ti, Fe)₂O₆. Brannerite grains with size up to 30 μm. are dispersed through the organic matrix of thucholite. The mineral contains also Y, Ce and La. On TEM brannerite produces ring diffraction patterns due to radioactive decay.

Table 2. Concentration of selected elements in the thucholite (organic matrix) free of microscopically visible ore minerals (ppm)

Method	<i>n</i>	Ti	V	Fe	Ni	Cu	As	Pd	Ag	Pt	Au	Pb	U	
PIXE	25	120	120	2200	≤7	300	11	≤12	≤10	≤13	≤13	≤18	≤35	min
		5900	460	28700	900	93700	600	100	≤13	800	6400	38000	max	
		1084	172	10620	220	23780	292	26	28	≤13	35	1400	19600	mean
MPIXE	33	182	≤18	140	≤3.5	33	≤10	≤78.6	≤58.0	15.2	≤9.8	50.2	12000	min
		521	82	5800	273.3	5560	3439	4578.5	1065.7	464.9	2527.8	3700.0	55114	max
		262	41	876	72.2	412	781	787.4	332.5	123.0	862.0	861.3	36330	mean
SXRF A	21			73	≤5	1300	5			≤2	≤1	≤3		min
				1300	650	5000	5100			1770	1900	490		max
				396	67	2207	1432			162	175	215		mean
EPMA	27	≤130	≤300	≤200	≤150	≤200	≤100	≤300	≤300	≤200	≤300	≤600	≤400	min
		1420	2200	2200	500	1800	5000	5000	3900	2100	800	1400	162400	max
		620	504	390	109	510	270	390	504	480	291	410	28600	mean

n – number of analyses, PIXE – Proton Induced X-ray Analysis, SXRF A – Synchrotron X-ray Fluorescence.

• Uranium-organic compounds. The organic matrix of thucholite contains numerous finely dispersed inclusions with sizes from 4 to 20 nm. These inclusions are not crystalline as shown by a selected area diffraction. Energy dispersive analysis indicate the presence of U and often also Ti. As a rule these inclusions, unlike uraninite, have diffuse boundaries with the enclosing organic matrix. The identity of the inclusions is not certain, but they may be uranium organometallic compounds. The uranium distribution in the organic matrix of thucholite is unhomogeneous, and varies from ≤400 up to 162400 ppm (Table 2). U does not correlate with other studied elements except of Ti and TR.

Palladium

The palladium content in the organic matrix (thucholite A) varies between ≤11 and 5000 ppm (Table 2), but occasionally may reach even 2 wt. % (Kucha, 1975). In the studied profile it changes from 260 up to 1117 ppm. Pd does not correlate with other elements, also in the former studies some correlations with As has been found (Kucha, 1982).

Platinum

The Pt content in the matrix of thucholite varies from ≤ 2 to 2100 ppm (Table 2). In the studied profile set across thucholite grain Pt reaches 800 ppm. Occasionally the Pt content in the organic matrix at the edge of thucholite grains replaced by calcite may reach 1.06 wt. % (Kucha, 1975, 1981, 1982). Pt is antipathetic to U, but in general is sympathetic with Ni. This suggests that Pt, like Ni, is partly connected with the pyrrole ring. This idea is further supported by the presence of inclusions in the organic matrix of thucholite containing some Pt and Ni. Such inclusions have size about 20 nm, and diffuse boundaries to the enclosing organic matrix. During replacement of thucholite by calcite (oxidation) platinum is depleted in the rim of thucholite down to 0.54 wt. % from 1.06 wt. % in the center (Kucha, 1982).

Gold

The Au content in the organic matrix varies from ≤ 1 to 1900 ppm (Table 2), but occasionally may reach 6800 ppm (Kucha, 1982). Au is antipathetic to U. Gold forms both visible and submicroscopic inclusions in the organic matrix of thucholite. The size of invisible gold inclusions is about 40 nm. The energy dispersive analysis indicates that such inclusions in the organic matrix contain Au but are Ag-free. A lack of silver and non-crystalline nature of such inclusions may indicate that these are in fact organometallic compounds of gold. This may be further supported by observation that metallic gold occurring in Kupferschiefer contains 36–45 wt. % of Ag. The Au $M\beta/Au M\alpha$ emission efficiency ratio suggests that gold at point 18 shows valency +1, which speaks in favour of organically bound gold. Apart of organometallic compounds in the organic matrix gold forms numerous native inclusions with size reaching up to 50 μm (Kucha, 1982, 1984).

Other elements

Thucholite contains also (ppm): Pb ≤ 3 –6400 which is probably entirely radiogenic, Y 50–560, Ce 35–380, La 25–120, as well as some K, Rb, Cl, Br, Sn, P, Ca, Bi, Sr, W, Ir and I.

Redox interface as a control of a distribution of pay metals in Kupferschiefer

By definition a redox interface is a plane (or a thin horizon) developed between: 1) reduced and oxidized rocks, or between 2) reduced and oxidized fluids. The redox horizon has thickness from a few cm up to 1–1.5 m. The reduced part of the horizon has different pay metal mineralogy, thickness, and pay metal contents than the oxidized portion.

1. The first case occurs when black shale rests directly on the red sandstone. It occurs in the Lubin West and Polkowice East Mines, and partly also in the Central part of the Polkowice Mine (Kucha et al., 1993). Due to a direct contact between the most reducing rock (black shale) and the most oxidized rock (red sandstone with haematite) redox gradient is so strong that involved reduction-oxidation reactions catalysed by

α -, β -, γ -radiation of uranium, noble metal catalysts of Pt, Pd, Au and other transition metals (Waters, 1960; Kucha, 1981, 1982; Kucha et al., 1993) produce the highest observed concentrations of pay metals (ppm): Au 1–3000, Pt 2–340, Pd 2–1000 (Table 3). The copper horizon is located 1–1.5 m above the redox interface. This means that pay metal horizon is located well below economic copper ore.

Table 3. The content of noble metals in selected areas of black shale and in some mineral processing products. Upper figure – range, lower figure – average. Ag to Pd in ppm, Rh in ppb (modified after Kucha et al., 1993)

Area	<i>n</i>	Side of redox interface	Thickness m	Ag	Au	Pt	Pd	Rh
Lubin West, Polkowice East	31	reduced	0.1–0.4	310–5780 1222	1–3000 40	2–340 18	2–1000 37	
	6	oxidized	0.3–1.0	1–25 5	0.05–9 1.8	0.01–4.1 0.19	0.01–0.8 0.1	
Polkowice Central	5	reduced	0.1–0.25	265–3080 856	1–115 24	0.01–3 0.3	1–15 3.5	1–52.0 9.1
	4	oxidized	0.4–0.5	1–19 6	0.05–10 3.95	0.01–1.5 0.19	0.01–0.6 0.07	≤5
Sieroszowice	8	reduced	0.34–0.50	117–3991 518	0.01–13 5	0.01–1 0.2	0.10–2.0 0.42	2.0–45.2 12.3
Flotation concentrate Polkowice	5				0.74–2.10 1.42	0.05–0.16 0.09	0.07–0.14 0.12	2.5–53.0 22.0
Gravity concentrate Polkowice	5				4.0–56.2 17.3	0.10–0.81	0.10–25.0 4.91	5.0–84.7 32.2

n – number of analyses.

2. The second case occurs when the redox interface is crossing stratigraphic boundaries. The oxidized side of redox boundary is spotted with red stains of haematite, which makes the interface well visible on faces of mine workings. Such development occurs in Sieroszowice Mine (Kucha et al., 1993), locally in the Lubin West or Polkowice East (Kucha, Pocheć, 1983). The largest occurrence of such development is located in the Polkowice West (Piestrzynski et al., 1996). The total thickness of the discussed redox interface horizon reaches 1.5 m., although in the Sieroszowice Mine it may locally attain greater thickness which results in very strong

dilution of pay metals content. The interface is usually marked by an increased uranium content on the reduced side.

Mineralogical, geochemical and textural signature of the oxidized and reduced sides of the redox boundary is different:

- Reduced side of redox horizon – has much smaller thickness than oxidized counterpart which varies from 0.03 to 0.4m. (Table 3). The pay metal content is distinctly higher (Table 3), but known horizontal extension is much smaller than in the case of oxidized portion. The copper content varies between 0.2–0.8 wt. % (Kucha, 1982). Main minerals observed are: covellite, Ni-Co arsenides, castaingite, Cu-Bi sulphides, native Bi, graphite, continuous series of native silver-gold (electrum), pay metal bearing thucholite which locally may be a main mineral, Pd arsenides PdAs₂, Pd₃As₅, Pd₂As₃, Pd₅As₂, Pd₈As₂S, Pd₃As vincentite, (Ni, Pd)₃As₄, PdCu (As, S)₆, and Pd₈As₆S₃ (Kucha, 1975, 1984), and up to 5.50 wt. % of Pd in nickel diarsenides. Characteristic non opaque minerals are: white phosphate, β-boracite (Kucha, 1983), and fine euhedral quartz.

Table 4. Chemical composition of plumbian gold from the Lubin Mine (wt. %)

No.	Cu	Ag	Au	Hg	Pb	Total
96/E5	≤0.08	33.81	43.54	1.39	22.00	100.74
96/F1	≤0.09	32.93	42.89	1.12	22.83	99.77
96/F2	≤0.09	33.92	43.28	0.41	22.53	100.64

Table 5. Chemical composition of palladian gold from the Lubin Mine (wt. %)

No.	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Hg	Total
96/C1	1.53	0.15	83.11	0.21	0.50	14.82	100.32
96/D1	0.42	4.16	15.94	0.46	78.91	0.99	100.88
96/D2	0.37	0.19	14.20	0.49	85.56	≤0.10	100.81
96/D3	0.55	4.99	11.49	0.79	81.05	0.83	99.70
96/E1	≤0.09	3.73	30.45	0.55	38.62	3.78	100.11
96/E4	0.34	3.00	12.47	1.33	78.69	6.04	101.87
96/E7	0.30	6.89	17.90	1.27	73.60	≤0.10	99.96

- Oxidized side of redox horizon – has much greater thickness than reduced counterpart varying from 0.3 to 1.5 m. (Table 3). The pay metal content is distinctly lower (Table 3), but known horizontal extension is much larger than in the case of oxidized portion (Piestrzynski et al., 1996). The copper content is well below 0.5 wt. %. Main minerals observed are: gold of high fineness (92–98wt. % of Au), palladian gold (Table 4), plumbian gold (Table 5), native Pb, clausthalite, PdBi sobolevskite (Kucha, 1981), two-phase gold (Kucha, Pocheć, 1983), Pd arsenates PdAsO₄ and Pd₂AsO₄ (Table 6), relicts of kerogen, and most of all haematite.

Locally trace amounts of covellite and chalcopyrite are observed. One of characteristic minerals are also gypsum with red internal reflections and strontianite SrSO_4 .

- Within oxidized side of the redox horizon microscopic redox interfaces are developed. They occur around relicts of thucholite. At first during replacement of pay metal rich thucholite noble metal minerals are precipitated at the boundary between organic matter and replacive calcite. If progress of replacement (oxidation) continues than in the massive calcite with fine haematite only minute relicts of thucholite and dispersed native gold, clausstahlite, Pd arsenides and arsenates are visible. This indicates that the redox interface was advancing on pre-existing reduced sediments and ore minerals (Kucha, 1981).

Table 6. Chemical composition of palladium arsenates (wt. %/mol), Lubin Mine

	S	Co	Ni	Cu	As	Pd	Ag	Pt	Au	Bi	Σ
81/B4a	≤0.06	0.30	0.47	0.73	30.11	37.50	2.10	0.73	0.43	0.80	73.17
33/6c		0.0127	0.0199	0.0285	1.0000	0.8767	0.0484	0.0093	0.0054	0.0095	86.83
	0.90	0.25	1.80	3.50	19.60	57.10	2.80	≤0.08	0.88	≤0.09	
42/A2	0.0969	0.0146	0.1057	0.1901	0.9031	1.8520	0.0895		0.0154		84.85
	1.20	0.40	4.20	0.55	19.60	51.20	7.70	≤0.08	≤0.08	≤0.08	
42/B1	0.1251	0.0227	0.2393	0.0289	0.8749	1.6087	0.2386				81.43
	1.10	0.37	0.54	1.00	19.70	47.10	10.40	0.50	0.72	≤0.08	
55/A4a	0.1154	0.0211	0.0309	0.0529	0.8846	1.4887	0.3243	0.0086	0.0123		84.48
	0.13	0.35	0.90	≤0.05	21.50	53.10	5.10	0.50	2.90	≤0.08	
55/A7	0.0139	0.0204	0.0527		0.9861	1.7143	0.1624	0.0088	0.0505		83.00
	≤0.06	≤0.05	3.00	≤0.05	22.65	51.30	3.40	0.55	1.40	0.70	
			0.1690		1.0000	1.5943	0.10542	0.0093	0.0235	0.0111	

Inclusions of solid hydrocarbons in gold and inclusions of gold in solid hydrocarbons, Maldon, Australia

The entire range in ratios of native gold to solid organic matter may be observed in intergrowths of these two substances in the different deposits under study.

“Brown gold” with reflectivity of 30–40% in air occurs in fractures and voids in FeAs_2 at Maldon. It contains 81–83 wt. % Au (Table 7). The balance consists of C, 1–2 wt. % of Fe, S and traces of Cl, Sb and Bi. Another type of gold found here is “dark gold” with reflectivity of about 25% in air. It contains 90 wt. % Au and much finer inclusions of solid hydrocarbons than “brown gold”. Characteristically both of these types of gold are silver-free (Table 7). The true nature of brown gold and dark gold can not be revealed in reflected light, but under the higher magnification of SEM it becomes obvious that they consist of fine intergrowths of two phases: bright gold and dark solid organic matter. Infrared spectra collected with an infrared microscope from “brown gold” indicate that the solid organic matter in gold is composed mainly

of conjugated benzene rings with short aliphatic additives, and some carbonyl groups as well. The proportion of metallic gold to solid organic matter varies from 50 to 80 vol. %. The two substances are so tightly intergrown as to suggest simultaneous precipitation of both from the same fluid. “Brown” and “dark” gold has been observed in fractures and voids in löllingite. The FeAs₂ host is separated from quartz by a siderite rim several tens to several hundredths μm wide which contains small inclusions of metallic gold. Siderite matrix free of visible gold may still contain Au at a level of 0.09 wt. %. It is possible that gold intergrown with solid hydrocarbons and siderite with minute inclusions of native gold may be genetically linked. Mechanism would be similar to this operating in Kupferschiefer at the redox interface – oxidation of gold tightly intergrown with solid hydrocarbons after oxidation (replacement) may be converted into siderite full of small gold inclusions.

Table 7. Chemical composition of “brown gold” (reflectivity in air 36%) No. 7A3 – 7A5a, and “dark gold” (reflectivity in air about 25%) No. 7A5b – 7A5d, Maldon, Vic., Australia (wt. %)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Cl	S	Fe	Ag	Sb	Au	Bi	C _{diff}	C _{meas.}
7A3	0.08	0.18	≤0.01	0.14	1.18	1.67	≤0.01	0.16	81.52	0.15	14.92	15.0
7A4	0.10	0.20	0.04	0.12	1.22	1.60	≤0.01	0.12	80.40	0.15	16.05	15.0
7A5	0.12	0.20	0.05	0.09	1.16	2.08	≤0.01	0.08	79.22	0.31	16.69	14.5
7A5a	0.09	0.22	0.05	0.11	1.20	1.93	≤0.01	0.10	80.27	0.27	15.76	15.5
7A5b	0.10	0.20	≤0.01	0.12	0.50	0.81	≤0.01	0.05	89.50	0.30	8.42	9.0
7A5c	0.10	0.20	≤0.01	0.20	1.00	1.01	≤0.01	≤0.01	90.03	0.10	7.36	9.0
7A5d	0.15	0.22	≤0.01	0.16	1.12	1.50	≤0.01	0.10	89.88	0.18	6.69	6.0

PAY METALS ASSOCIATED WITH SILICATES

In gold deposits of greenstone belt type native gold is often associated with chlorites. Even gold residing in quartz veins cutting through greenstones contain chlorites well visible under microscope as veinlets and/or nests. Usually chlorite content in quartz positively correlates with gold grade. In some deposits native gold occurs as inclusions in chlorites. Also larger gold grains may contain chlorite inclusions. Such phenomena were observed in Maldon, Vic., Australia, in Barramiya, Eastern Desert, Egypt and in Barberton, Transvaal, South Africa.

Inclusions of As-chlorites in gold and inclusions of gold in chlorites, Maldon, Australia

Clean quartz veins at Maldon contain little gold (Moon, 1987). Most gold occurs in dark patches, nests, veins and veinlets composed mainly of chlorites, with smaller amounts of biotite and muscovite, which cut through quartz veins. Under the microscope chlorites are also visible as nests and veinlets cutting through earlier ore minerals. Chlorites are finely intergrown with gold, and form myrmekitic intergrowths with metallic gold. On the other hand, chlorite nests and veins in quartz contain fine inclusions of native gold and larger grains of FeAs₂. Secondary, later chlorite veins are free of visible gold.

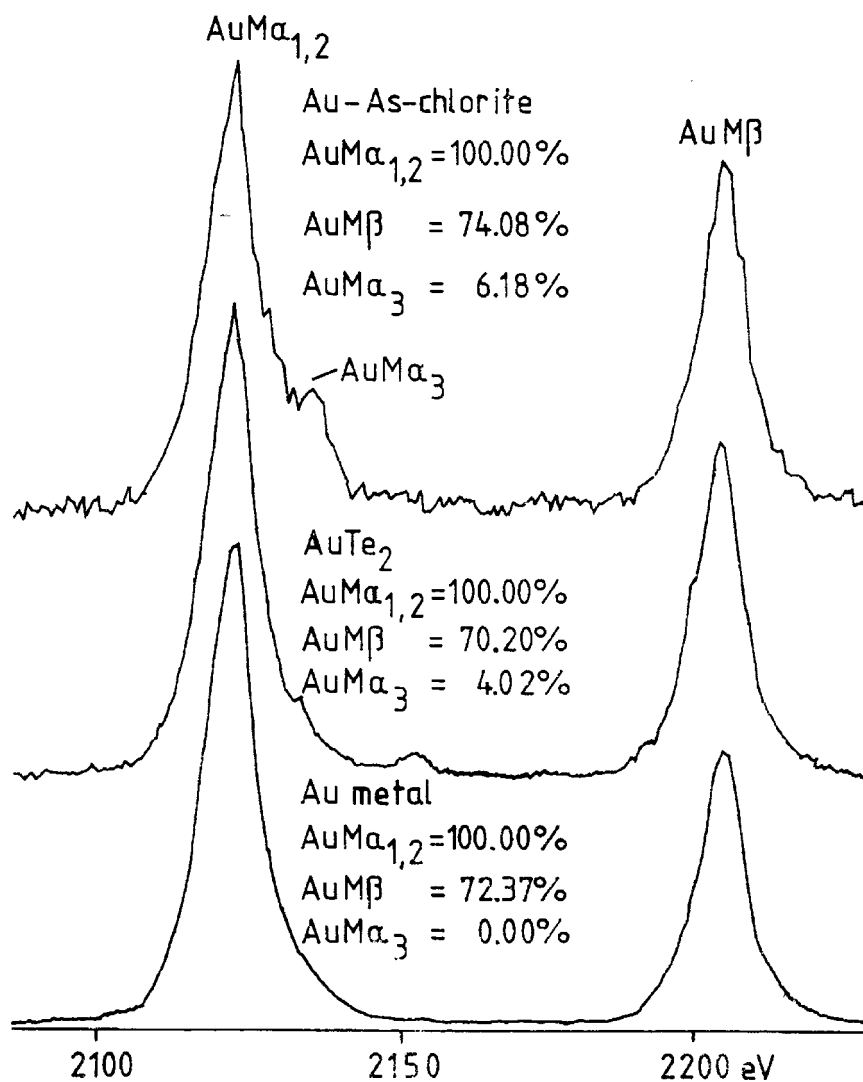
Table 8. Microprobe composition of As-chlorites tightly intergrown with gold, Maldon, Vic (wt. %/mol)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	SO ₃	Au ₂ O	As ₂ O ₃	Cl	H ₂ O
7B18e	2.38	5.55	5.98	28.95	0.64	0.38	≤0.02	≤0.02	12.04	0.20	3.66	28.91	0.50	10.81
light	0.5418	1.9429	0.8268	6.7982	0.0959	0.0959			2.3648	0.0353	0.1256	2.0615	0.1990	8.9680
7B18e2	2.31	5.25	5.25	28.14	0.84	0.70	≤0.02	≤0.02	11.42	1.20	8.31	24.95	0.68	10.95
light	0.8488	1.8823	0.7445	6.7701	0.1287	0.1807			2.2972	0.2168	0.2920	1.8230	0.2776	9.3074
7B18e1	1.76	6.78	6.45	33.31	0.80	0.23	≤0.02	0.18	11.81	0.85	3.52	23.79	≤0.02	10.52
light	0.6280	2.2768	0.8569	7.5032	0.1150	0.0555		0.0338	2.2254	0.1435	0.1164	1.6271		8.3726
7B18d	0.59	4.57	6.42	32.14	0.62	0.39	0.17	0.19	15.32	0.79	2.10	21.04	≤0.02	15.66
dark	0.2031	1.4383	0.7991	6.7845	0.0837	0.0888	0.0266	0.0342	2.7042	0.1256	0.0647	1.3483		11.6784
7B18 1	0.65	6.86	6.53	34.62	0.68	0.36	0.08	≤0.02	17.44	≤0.05	≤0.05	22.23	0.19	10.36
dark	0.2332	2.2733	0.8548	6.3966	0.0948	0.0855	0.0134		3.2416			1.5013	0.0721	8.1358
7B18	1.41	7.21	5.41	31.21	0.78	0.26	≤0.02	0.15	15.30	≤0.05	0.73	17.77	0.71	19.06
dark	0.2764	2.1782	0.6465	6.3239	0.1010	0.0560		0.0256	2.5921		0.0219	1.0933	0.2438	13.6443

Formula has been calculated based on 36 (O, OH).

Chlorites have characteristic chemical signatures which depends on their paragenesis. Young chlorite veinlets cutting older minerals contain less than 0.49 wt. % of As₂O₃ and are free of gold. Older chlorite veinlets contain inclusions of native gold. Away from gold inclusions these older chlorites contain from 0.45 to 1.19 wt. % As₂O₃ and from ≤0.02 to 0.46 wt. % Au. Close to gold grains they contain from 1.56 to 2.21 wt. % As₂O₃ and from 0.30 to 0.54 wt. % Au. The most striking composition is shown by chlorites tightly intergrown with gold. They are As chlorites containing from 17.77 to 28.91 wt. % As₂O₃ and from 0.20 to 8.31 wt. % Au₂O and 0.20 to 1.20 wt. % SO₃ (Table 8). As always in research on geochemistry of *invisible* gold there is a question on chemical status of gold in the investigated chlorites. The gold content is very high yet no metallic gold inclusions are seen under SEM. Gold bearing chlorites in reflected electrons of SEM show two varieties: one darker with gold content (2 wt. % of Au, and another brighter with gold content between 2 and 8 wt. %. X-ray emission spectra of AuMβ and AuMα, AuMβ/AuMα ratios, and fine structure

of gold standards of metallic gold with valency 0, and AuTe_2 with gold valency +1 suggests that As chlorite (Table 8, 7B18e2) containing 7.99 wt. % of gold is chemically bound to chlorite structure. It shows characteristic split of the $\text{AuM}\alpha$ line interpreted as a resolved $\text{AuM}\alpha_3$ line (see Fig) which is similar in position and intensity to AuI_3 standard adsorbed on activated carbon. This component was observed in Au-As-chlorite at both 23 and 16 kV. These differences are large enough to argue a different chemical status of gold in Au-As-chlorite as opposed to AuTe_2 and metallic gold (see figure).



Normalized X-ray emission spectra of $\text{AuM}\alpha$ and $\text{AuM}\beta$ region in standards metallic gold Au 100%, AuTe_2 (synthetic), and in Au-As-chlorite containing 7.99 wt. % Au. Emission efficiency is

normalized to AuM (1,2 taken as 100%. Au-As-chlorite shows a distinct AuM (3 component barely visible in AuTe₂ (Au valency +1), and absent in metallic gold (Au valency 0)

Arsenic valency, as determined in the above chlorites by microprobe, is about +3.5 and gold valency varies around +3. Although these measurements should be regarded as preliminary, they suggest that gold present in chlorites is bound chemically to their structure. This may open a new chapter in gold mobility research. As-chlorites which contain above 2 wt. % Au appear distinctly brighter under SEM than As-chlorites containing less than 2 wt. % Au. The two types of As-chlorites sometimes form intergrowths with clearly visible boundaries marking the contact between the two minerals. Gold intergrown with As-chlorites is of high fineness and contains only 0.09–0.28 wt. % Ag and 0.10–0.16 wt. % Fe. The gold forms so tight myrmekitic intergrowths with As-chlorites that rapid, simultaneous precipitation from the same parent fluid is indicated.

Chlorite veinlets in gold bearing quartz veins at Barramiya contain small inclusions of metallic gold. They are As-bearing chlorites with As₂O₃ varying between 2.00 and 3.39 wt. % and gold content changing between ≤0.05 and 1.21 wt. %. Under reflected light microscope these chlorites are texturally similar to those observed at Maldon, and may be of similar origin. Chlorite inclusions intergrown with native gold in pyrite from Barberton, South Africa contain up to 2.89 wt. % of As₂O₃ and up to 0.41 wt. % of Au.

Gold associated with oxysulphides and occurrence of Au-oxysulphides

Oxysulphides were reported from the Lubin deposit, Poland (Kucha, 1990). Some of them contain detectable gold content. Oxysulphides associated with gold are present at Barberton and Pilgrim's Rest, South Africa, Comet Mine, NSW, Australia (Kucha et al., 1994) as well as in Maldon, Vic., Australia. They were reported from Veitsch, Austria, where they contain 0.12–0.21 wt % of Au (Kucha et al., 1995). So far significance of these compounds in gold metallogeny escaped attention of students of gold mineralogy and mineral processing.

Au–Cu oxysulphides from Mitterberg, Austria

Sb-fahlore in Mitterberg is a major gold carrier. This has been overlooked in the past, and subsequently fahlore has never been considered as the most attractive target during mining and mineral dressing procedures.

Five types of gold can be distinguished in the Sb-fahlore:

1. Gold (primary?) present in massive, unfractured fahlore. This gold usually forms grains only a few μm in size, rarely up to 20 μm. It is composed of (average, wt. %): Ag 25.18, Au 67.39 and Hg 7.05.

2. Native gold and electrum present in microfractures in fahlore together with pyrite, gersdorffite, chalcopyrite, cubanite and quartz. The chemical composition of gold depends on the paragenesis. Gold of the highest fineness appears together with Cu–As-bearing fractured pyrite replacing tetrahedrite. Gold associated with quartz is rich in silver.

3. $\text{Ag}_2\text{Au}_3\text{Hg}$ present in microfractured fahlore with or without chalcopyrite II and/or gersdorffite.

4. Gold with oxysulphide inclusions and intergrowths. This type of gold has distinct pink hue in reflected light and is spotted with irregular dark inclusions often of under 1 μm in size. Gold with oxysulphide inclusions has a very distinct chemical composition. It is rich in (wt. %): Cu (3.73–4.94) and Sb (3.17–4.44) but it has very low contents of Ag $\leq(0.03\text{--}0.14)$ and Hg $\leq(0.03\text{--}0.21)$, similar to such gold from Veitsch (Kucha et al. 1995).

5. Refractory gold occurs in the fahlore matrix at a distance of up to 100 μm away from gold inclusions. The content of refractory gold in such microareas may reach of 1.81 wt. % of Au with an average value equal to 0.71 wt. %. Such microareas of tetrahedrite are enriched in As, Hg, Fe but depleted in Zn and Ag.

Table 9. Microprobe composition of thiosulphate intergrown with pink gold, Mitterberg, Brander Gang, sample PR1B-3 (C) and PR1B4 (A) (wt. %/mol)

No.	S	Cl	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Hg	Pb	Total	O _{diff.}
C11a	2.47 0.0770	≤ 0.10	2.21 0.0380	0.15 0.0026	4.54 0.0715	≤ 0.01	0.63 0.0084	0.16 0.0015	2.68 0.0220	45.06 0.2285	≤ 0.02	0.50 0.0024	58.31	41.69 2.6056
C11	2.05 0.0639	≤ 0.10	2.12 0.0380	0.15 0.0026	4.50 0.0708	≤ 0.01	0.29 0.0039	0.08 0.0007	2.72 0.0223	65.63 0.3328	0.07 0.0004	0.50 0.0024	78.11	21.89 1.3681
C12	18.31 2.0000	≤ 0.10	4.48 0.2809	0.18 0.0109	14.07 0.7755	0.34 0.0182	0.35 0.0165	0.14 0.0045	3.11 0.0893	44.20 0.7849	≤ 0.02	0.43 0.0074	85.61	14.39 3.1503
C13	15.40 0.4803	≤ 0.10	3.96 0.0709	0.52 0.0089	24.06 0.3786	0.72 0.0110	0.92 0.0123	0.06 0.0005	3.59 0.0295	40.11 0.2034	≤ 0.02	0.49 0.0024	89.83	10.17 0.6356
C16	9.27 0.2891	≤ 0.10	4.80 0.0859	0.16 0.0027	10.84 0.1706	≤ 0.01	0.53 0.0071	0.06 0.0005	3.20 0.0263	33.27 0.1687	≤ 0.02	10.34 0.0499	72.47	27.53 1.7206
C10	15.17 1.6588	≤ 0.10	1.98 0.1241	0.200.0 119	16.94 0.9347	≤ 0.01	0.46 0.0214	4.31 0.1403	11.11 0.2146	29.76 0.5291	3.75 0.0655	0.78 0.0133	84.16	15.54 3.4053
A11	7.62 0.2376	11.92 0.3362	1.07 0.0192	≤ 0.05	23.57 0.3709	≤ 0.01	0.36 0.0048	1.15 0.0107	3.77 0.0310	28.77 0.1459	≤ 0.03	11.26 0.0543	89.49	10.51 0.6560
A12	8.90 0.2776	7.93 0.2237	1.53 0.0274	0.11 0.0019	15.69 0.2469	≤ 0.01	0.33 0.0044	0.21 0.0019	7.14 0.0586	47.39 0.2403	≤ 0.03	0.19 0.0009	89.42	10.58 0.6613

Pink gold contains numerous dark inclusions with reflectivity in air of about 20%; their size varies from sub-micron up to 20 μm . Some of the oxysulphides studied surround gold grains and form dark twisted wavy veinlets cutting through the tetrahedrite. The oxysulphides discussed have gold content ranging between 33.27 and 44.20 wt. % (Table 9). Analysis C12 (Table 9) is close to the thiosulphate composition – $(\text{Au, Cu, Fe})\text{S}_2\text{O}_3$. The SK (peak shift in this compound is 0.70 (0.08

eV close to the peak position in the standard thiosulphate. Another inclusion (Table 9, C13) shows composition close to $(\text{Cu}, \text{Au})\text{S}_2\text{O}_3$ and the $\text{SK}\beta$ peak shift equal to 0.61 (0.09 eV). The Au valency measured by microprobe in the thiosulphates discussed is close to +1. Both compounds studied show a double $\text{SK}\beta$ peak and S^{6+} satellites similar to those seen in the thiosulphate standard. Therefore taking into account the chemical composition of the oxysulphides considered (Table 9) and results of the X-ray spectroscopic studies these compounds may be tentatively identified as Au–Cu- and Cu–Au-thiosulphates. Not all inclusions in gold (Table 9) show such clear stoichiometry. Because of their small size and exsolutions of nano-inclusions of metallic gold many of them represent a physical mixture of oxysulphides and metallic gold (Table 9, C11, C11a). Non-stoichiometric analyses with significant oxygen content may suggest that the process of decomposition of Au–Cu–Fe oxysulphides continued after precipitation producing a complex nano-mixture of solid native metals, sulphides, oxysulphides and oxides. The tetrahedrite matrix directly surrounding the gold with oxysulphide inclusions is enriched in As, Fe, Hg and distinctly depleted in Zn, Ag and Sb. This may suggest that the first three elements moved from the fluid phase to the solid by ion exchange, and simultaneously the second three elements moved from the solid to a liquid phase.

Oxysulphides of iron and gold from the Comet Mine, NSW, Australia

Native gold at the mine occurs in two distinct parageneses:

- gold with quartz and Bi-tellurides. Gold forms inclusions in the quartz matrix with or without Bi tellurides.

- gold with pyrite, thiosulphates, sulphates and haematite. Gold occurs as intergrowths with sulphates, haematite and pyrite with thiosulphate relics. Often gold is present at grain boundaries between haematite and sulphate and as inclusions in Fe thiosulphates, suggesting the involvement of thiosulphate in the transport and/or redistribution of Au within the orebody. Sulphates have an increased content of Pb, Cu, Zn, Al and Si (Kucha et al., 1994).

Thiosulphates are ubiquitously associated with gold at the Comet Mine, forming irregular aggregates up to 1 mm in size, being partly replaced by sulphates and haematite and also forming relics in pyrite. Two different types of pyrite are recognized. The first is euhedral and takes a clean polish, whereas the second contains numerous dark, cloudy inclusions of thiosulphates and was probably formed by the replacement of an Fe thiosulphate precursor. Microprobe analyses reveal that S, Fe and O are main components of oxysulphides studied. Main trace elements are Cu, As, Ag and Pb ranging from ≤ 0.05 to 0.85 wt. % (Kucha et al., 1994). Sometimes gold is present above detection limit as well. The $\text{SK}\beta$ emission spectra show S^{6+} and S^{4+} satellites and a double $\text{SK}\beta$ peak top indicating the presence of thiosulphates and sulphites (Kucha et al., 1994). Gold is so tightly and finely intergrown with oxysulphides that this texture will affect gold recovery.

GOLD IN SULPHIDES

Gold is present as an admixture in sulphide minerals from Lubin (Kucha, 1975, 1984). It also occurs as an admixture together with Pd and Pt in arsenides at this location (Kucha, 1984). Gold in sulphides is also found at Maldon, Bendigo, Australia, at Veitsch (Kucha et al., 1995, 1997 a, b) as well as at Mitterberg, Austria. Preliminary microprobe measurements of gold valencies in sulphides suggests that below certain concentration characteristic for each mineral gold occurs as Au +1, and above saturation limit in a given lattice it occurs as metallic submicroscopic inclusions as Au 0. In deposits of gold bearing arsenopyrite, and/or pyrite invisible gold of both types i.e. chemically bound to the lattice and minute inclusions of metallic particles may control most of gold budget. This has strong influence on choice of metal recovery technology.

DISCUSSION

Chemical status of gold in deposits discussed differs from case to case. This indicates that each of them has to be treated as an individual case to choose a proper gold and/or PGM recovery. In recent times mesothermal and epithermal deposits are becoming more and more important gold producers. Therefore advanced mineralogical and geochemical studies are getting increasingly important. They include gold valences measurements, identification of chemical status of „invisible” gold, as well as textures and microtextures of gold and gold-bearing minerals.

One of principal associations discussed in this note are associations of pay metals with organic matter. It seems to be important in the Kupferschiefer. Most of gold and PGE's associated with hydrocarbons occurs on the reduced side of the redox interface where they form thin but higher grade accumulations, but with limited lateral extension. On the oxidized side of the interface pay metals occur mainly as native metals and palladium arsenates where they form thicker but lower grade accumulations and are laterally extensive. A rough estimation of reserves on both sides of the redox interface suggests that on reduced side it may about 20–25% of reserves, and on the oxidized side remaining 75–80%. In case of mining both types will be mined together and extracted ore will have a mixed nature. Therefore, the ore processing will have to cope simultaneously with organically fixed pay metals, with pay metal minerals such as native metals, arsenides and arsenates, as well as pay metals substituted in arsenide and sulphide carriers.

Close intergrowths of native Au and Au–As-chlorites at Maldon, Australia, Barramiya, Egypt, and Barberton, Transvaal, South Africa present a new challenge for mineral processing. Properties of gold silicates are virtually unknown, also quantitative partition of gold between native gold and various mineral carriers present a challenge for mineralogical and geochemical study.

Gold thiosulphates occurring at Mitterberg, Austria open a new field of study on gold mineralogy and geochemistry. These compounds are leachable by acidic water and could be recovered by heap or bacterial leaching. This would have an extra bonus because this treatment will also recover gold substituted in sulphides, which contain up to 1.8 wt. % of Au (Kucha et al., 1977a, b).

Well conducted research on mineralogy and geochemistry of pay metals in mesothermal-epithermal deposits shall be conducted with care starting from sample preparation to avoid destruction of fragile oxysulphide minerals. Main methods of research should include high quality reflected light microscopy, EPMA, SEM, HRTM as well as microbeam techniques with very high detection limits such as SXRFA and MPIXE.

REFERENCES

- BERNHARD J., 1966, *Die Mitterberger Kupferkieslagerstätte Erzführung und Tektonik*, Jb. Geol. B. A., 109, 20–89.
- CABRI L. J., CHRYSOULIS S. L., DE VILLIERS J. P. R., LAFLAMME J. H. G., BUSECK P. R., 1989, *The nature of invisible gold in arsenopyrite*, Can. Mineral., 27, 353–362.
- COOK N. J., CHRYSOULIS S. L., 1990, *Concentration of „invisible gold” in the common sulphides*, Canadian Min., 28, 1–16.
- EL SHAZLY E. M., 1977, *The geology of the Egyptian region*, 379–444. [In:] A. The, W. Kanef, F. Stehli, (Eds.) *The ocean basins and margins*, London, Plenum Press.
- HOFMANN B., 1986, *Small-scale multi-element accumulations in Permian red-beds of Northern Switzerland*, Neues Jb. Mineral. Mh., 8, 367–375.
- KUCHA H., 1973, *Organic gold compounds in Cu-bearing shale from the Fore-Sudetic*, Rudy Metale, 6, 302–303 (in Polish).
- KUCHA H., 1974, *Native gold in the copper deposits from the Fore-Sudetic Monocline*, Rudy Metale, 4, 174–175 (in Polish).
- KUCHA H., 1975, *Preliminary report on the occurrence of palladium minerals in the Zechstein rocks of the Fore-Sudetic Monocline*, Min. Pol., 6, 87–93.
- KUCHA H., 1976a, *Platinum, palladium, mercury and gold in Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline*, Rudy Metale, 21, 24–26 (in Polish).
- KUCHA H., 1976b, *Organic matter, Au, Ni i Co in Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline*, Ann. Soc. Geol. Pol., 47, 369–417 (in Polish).
- KUCHA H., 1981, *Precious metal alloys and organic matter in the Zechstein copper deposits*, Poland. Tschermak's Min. Pet. Mitt., 28, 1616.
- KUCHA H., 1982, *Platinum metals in the Zechstein copper deposits*, Poland. Econ. Geol., 77, 1578–1591.
- KUCHA H., 1983, *Precious metal bearing shale from Zechstein copper deposits*, Lower Silesia, Poland. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.), 92, 72–79.
- KUCHA H., 1984, *Palladium minerals in the Zechstein copper deposits in Poland*, Chemie Erde, 43, 27–43.
- KUCHA H., 1985, *Feldspar, clay, organic and carbonate receptors of heavy metals in the Zechstein deposits (Kupferschiefer-type), Poland*, Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.), 94, 133–146.
- KUCHA H., 1990, *Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland*, Geol. Rundschau, 79, 387–399.

- KUCHA H., 1993, *Noble metals associated with organic matter, Kupferschiefer, Poland*, 153–170. [In:] J. Parnell, H. Kucha, P. Landais (Eds.) *Bitumens in ore deposits*, Spec. publ. SGA, 9, 520, Springer 1993.
- KUCHA H., 1995, *Redefinition of Rote Fäule, Kupferschiefer, Poland*, 953–956. [In:] J. Pasava, B. Kribek, K. Zak (Eds.) *Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts*, Proc. Third Bienn. SGA Meeting, Prague, 28–30 Aug. 1995, 1018, Balkema, Rotterdam 1995.
- KUCHA H., POCHÉC J., 1983, *Organogenic ankeritic limestone with glauconite and native Au, Pt, Pd and Pb alloys in the region of Lubin (Western Poland)*, Ann. Soc. Geol. Pol., 53, 169–176.
- KUCHA H., PROCHASKA W., STUMPFL E. F., 1995, *Deposition and transport of gold by thiosulphates*, Veitsch, Austria. Min. Mag., 59, 253–258.
- KUCHA H., PROCHASKA W., STUMPFL E. F., 1997b, *Tetrahedrite, a novel gold trap and its meaning for gold metallogeny in the Austrian Alps*, 229–232. [In:] Heiki Papunen (Ed.) *Mineral Deposits: Research and Exploration, Where do they meet?* Proc. IV Bien. SGA Meeting, Turku, Finland, 11–13 August, 1977, Balkema, Rotterdam, 1977, 980.
- KUCHA H., PRZYBYŁOWICZ W., LANKOSZ M., LANGEVELDE VAN F., TRAXEL K., 1993, *EPMA, micro-PXLE, synchrotron microprobe and TEM study of visible and invisible accumulations of Au and PGE in black shale and organic matrix, Kupferschiefer, Poland*, Min. Mag., 57, 103–112.
- KUCHA H., STUMPFL E. F., PLIMER I. R., K. CK R., 1994, *Gold-pyrite association-result of oxysulphide and polysulphide transport of gold?* Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.), 103, 197–205.
- KUCHA H., STUMPFL E. F., PROCHASKA W., 1997a, *Au-oxysulphide inclusions in gold and their meaning for gold transport and deposition, Mitterberg, Austria*, 225–228. [In:] Heiki Papunen (Ed.) *Mineral Deposits: Research and Exploration, Where do they meet?* Proc. IV Bien. SGA Meeting, Turku, Finland/11–13 August, 1977, Balkema, Rotterdam, 1977, 980.
- KUCHA H., WIECZOREK A., 1988, *Graphite in Kupferschiefer (Poland) and its genetic meaning*, Min. Deposita, 23, 174–178.
- KUCHA H., WOUTERS R., ARKENS O., 1989, *Determination of sulphur and iron valence by microprobe*, Scanning Microscopy, 3, No. 1, 89–97.
- KUCHA H., MAYER W., PIETRZYŃSKI A., 1983, *Vanadium in the copper ore deposits on the Fore-Sudetic Monocline (Poland)*, Min. Pol., 14, 35–43.
- MARION P., HOLLIGER P., BOIRON M. C., CATHELINÉAU M., THE, F. E., 1991, *New improvements in the characterization of refractory gold in pyrites: An electron microprobe, Mössbauer spectrometry and ion microprobe study*, 389–395. [In:] E. A. Ladeira (Ed.) *The economics, geology, geochemistry and genesis of gold deposits*, Proc. Symp. Brazil Gold'91, Bello Horizonte, 13–17 May, 1991, Balkema/Rotterdam/Brookfield/1991.
- MOON, R. A., 1897, *Report on the Maldon Gold-Field, Dep. of Mines*, Spec. Reports, R. S. Brain, Govt. Printer, Melbourne 1897, 25.
- MORGAN B. D., WOODLAND J. G., 1990, *Union Hill gold deposit, Maldon*, 1279–1280. [In:] F. E. Hughes (Ed.) *Geology of the mineral deposits of Australia and Papua New Guinea*, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.
- PARNELL J., 1988, *Metal enrichments in solid bitumens: a review*, Mineral. Deposita, 23, 191–199.
- PIETRZYŃSKI A., 1988, *Uranium and thorium in the Lubin polymetallic ore deposits, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland*, Mineral. Pol., 20, 41–57.
- PIETRZYŃSKI A., 1990, *Uranium and thorium in the Kupferschiefer formation, Lower Silesia, Poland*. Mineralium Deposita, 25, 146–151.
- PIETRZYŃSKI A., WODZICKI A., BANASZAK A., 1996, *Gold in the copper deposits of the Fore-Sudetic Monocline (SW Poland)*, Przegl. Geol., 44, No. 11, 1098–1102.
- PLIMER I. R., 1982, *The Hillgrove antimony deposit*, 277–284. [In:] P. G. Flood and B. Runnegar (Eds.) *New England Geology*, Department of Geology, University of New England).

- RAMSAY W. R. H., WILLMAN C. E., 1988, *Gold*, 454–481. [In:] J. Douglas and J. A. Fergusson (Eds.) *Geology of Victoria*.
- RYDZEWSKI A., 1976, *The origin of the Zechstein polymetallic mineralization*, Przegl. Geol., No. 4, 176–181 (in Polish).
- SAWLOWICZ Z., 1985, *Significance of metaloporphyrins for the metal accumulation in the copper-bearing shales from the Zechstein copper deposits*, *Poland. Mineral. Pol.*, 16, 35–42.
- SCHIDLowski M., 1968, *Critical remarks on a postulated genetic relationship between Precambrian thucholite and boghead coal*, 579–592. [In:] Schenk, P. A. Havenaar, J. (Eds.) *Advances in organic geochemistry*, Pergamon, Oxford.
- SCHOUWSTRA R. P., DE VILLIERS J. P. R., 1988, *Gold mineralization and associated wallrock alteration in the Main Reef Complex at Sheba Mine, South Africa*, *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.)*, 97, 158–170.
- SHAW S. E., FLOOD R. H., 1981, *The New England Batholith, Eastern Australia: geochemical variations in time and space*, *J. Geophys. Res.*, 86, No. B11, 10530–10544.
- WAGNER F. E., MARION P., REGNARD J. R., 1988, *¹⁹⁷Au Mössbauer study of gold ores, mattes, roaster products and gold minerals*, *Hyperfine Interactions*, 41, 851–854.
- WAGNER F. E., THE P. M., MARION P., 1989, *A ¹⁹⁷Au and ⁵⁷Fe Mössbauer study of the roasting of refractory gold ores*, *Hyperfine Interactions*, 46, 681–688.
- WATERS W. A., 1960, *Mechanisms of oxidation of organic compounds*, London, Methuen & Wiley, 170.
- YVONNE J., MARION P., MICHOT L., VILLIERAS F., THE F. E., FRIEDL J., 1991, *Development of mineralogy applications in mineral processing*, *Eur. J. Mineral.*, 3, 667–676.

Kucha H., Plimer I. R., Stumpfl E. F., Geochemia i mineralogia złota i metali szlachetnych w złożach mezotermalnych i epitermalnych i ich znaczenie w procesie odzysku metalu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 7–30 (w jęz. angielskim)

W mezotermalnych i epitermalnych złożach metali szlachetnych mineralogia i geochemia Au, Pd i Pt jest złożona. Wymienione metale tworzą domieszki izomorficzne w arsenkach Ni–Co (Lubin, Maldon), antymonkach (Maldon), siarczku (Veitsch, Mitterberg, Lubin, Maldon, Barberton), materii organicznej (Lubin, Maldon). W niektórych złożach wymienione metale tworzą własne oksysiaczki $Au_2S_2O_3$ (Veitsch, Mitterberg), związki organometaliczne (Lubin, Maldon), krzemiany (Maldon, Barramiya, Barberton), tellurki, selenki, siarczki, arsenki (Lubin) i arseniany Pd_2AsO_4 (Lubin). Obecność złota chemicznie związanego z siecią minerałów goszczących potwierdzona została obecnością Au +1 i Au +3. Tak złożona mineralogia i geochemia metali szlachetnych tworzących bezpośrednie wiązania chemiczne z siecią goszczącą powoduje trudności z odzyskiwaniem metali szlachetnych z rudy. Przeróbka takich rud wymaga najbardziej nowoczesnych badań geochemicznych i mineralogicznych w celu dobrania właściwych metod przeróbki. W przeciwnym razie straty w odzyskiwaniu metali szlachetnych mogą sięgać nawet do 50%.

Andrzej GRODZICKI*

LITOSTRATYGRAFIA, PETROGRAFIA I MINERALOGIA KENOZOICZNYCH PIASKÓW ZŁOTONOŚNYCH DOLNEGO ŚLĄSKA

Scharakteryzowano wystąpienia złota w luźnych okrucowych skałach występujących na Dolnym Śląsku. Zwrócono uwagę na litostratygrafię, petrografię i mineralogię tych utworów. Dla celów ustalania litostratygrafii kenozoicznych osadów złotonośnych został opracowany przez Grodzickiego „miernik czasu” oparty na zasadzie wzrostu entropii i teorii denudodezagregacji. Autor wyróżnił cztery etapy formowania się osadów złotonośnych. Do etapu I oligoceńsko-neogeńskiego należą osady o najwyższych koncentracjach złota i maksymalnych zawartościach Au w ziarnach. Współczynniki denudodezagregacji D mają tu bardzo wysokie wartości. Do etapu II – preglacialnego zaliczane są osady o niższych koncentracjach złota, a współczynniki D mają mniejsze wartości. Utwory złotonośne etapu III (plejstocenińskiego) i IV (holocenińskiego) charakteryzują się najniższymi koncentracjami złota i najmniejszymi zawartościami Au w ziarnach.

WPROWADZENIE

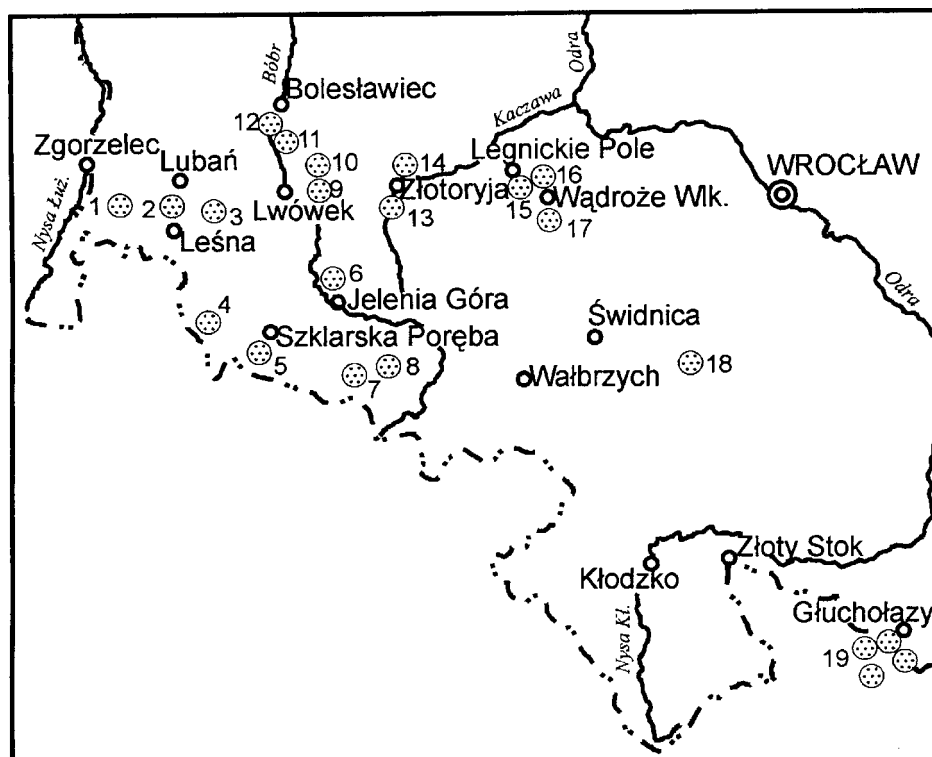
Piaski złotonośne występujące na terenie Polski południowo-zachodniej przyciągają uwagę człowieka od tysiącleci a ich eksploatacja miała przez pewien czas znaczący wpływ na ekonomiczny i polityczny rozwój Śląska. Obecnie notuje się coraz większy wzrost zainteresowania genezą tych sedimentów, ich wiekiem, składem petrograficzno-mineralogicznym oraz stosowanymi metodami badań. Czynniki te warunkowały różną koncentrację złota w osadach, od której z kolei uzależniona była wielkość i sposób eksploatacji tego kruszcu w przeszłości, a także planowane kierunki prac poszukiwawczych za piaskami złotonośnymi, które będą prowadzone w przyszłości.

ROZSYPISKA ZŁOTONOŚNE DOLNEGO ŚLĄSKA W ŚWIETLE METODY DENUDODEZAGREGACJI

Główne wystąpienia historycznie udokumentowanych i eksploatowanych od czasów starożytności tak zwanych „piasków złotonośnych” na Dolnym Śląsku ciągną się pasmem długości około 54 kilometrów od Wądroża Wielkiego i Mikołajowic na

* Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, 50-204 Wrocław, pl. M. Borna 9, Polska.

wschodzie, przez Złotoryję do Lwówka Śląskiego i Bolesławca na zachodzie. Na południu wystąpienia złota w osadach spotykane są w bloku karkonosko-izerskim. Eksploatacja tego kruszcu z piasków i żwirów prowadzona była także w innych miejscach Dolnego Śląska np. w okolicach Strzegomia i Świdnicy, Górach Sowich, regionie kłodzkim i Sudetach Wschodnich, zwłaszcza zaś na terenach złotonośnych Głucholazów łączących się z przyległym obszarem Złatych Hor i Jesenika w Czechach (Grodzicki, 1972). W ciągu ostatnich kilkunastu lat w wyniku prac poszukiwawczych prowadzonych przez autora, a także pracowników Państwowego Instytutu Geologicznego, stwierdzono nowe wystąpienia złota w kenozoicznych skałach okruchowych Polski południowo-zachodniej (rys. 1).



Rys. 1. Mapa wystąpień niektórych koncentracji złota w piaskach i żwirach na Dolnym Śląsku:
 1 – Sulików, 2 – Grodnica, 3 – Olszyna, 4 – Świeradów, 5 – Szklarska Pręba, 6 – Jelenia Góra,
 7 – Karpacz, 8 – Leszczyniec, 9, 10 – rejon na wschód od Lwówka Śląskiego, 12 – Bolesławiec,
 13 – rejon Jerzmanic, Sepowa, Polnej, 14 – Złotoryja, Kopacz, 15–17 Legnickie Pole, Mikołajowice,
 Wądroże Wielkie, 18 – Uliczno, 19 – rejon Głucholazów

Fig. 1. Map of occurrence of selected gold concentrations in sands and gravels of Lower Silesia

Zdaniem autora szczególnie istotnym czynnikiem wpływającym na tworzenie się złóż rozsypiskowych złota był proces denudodezagregacji. Jego nazwa nadana przez

A.Grodzickiego pochodzi od słów: *denudare* – odsłaniać, *aggregatus* – agregat, *dezagregacja* – dezintegracja, rozpad agregatów na elementarne cząstki proste na tym poziomie organizacji materii, czyli ziarna monomineralne (Grodzicki, 1987, 1989).

Proces dotyczy więc stopnia oswobodzenia ziarna monomineralnego złota i innych minerałów z agregatów polimineralnych. Im większa jest zachodząca w czasie intensywność tego zjawiska, tym znaczniejsza jest koncentracja wolnego złota w poszczególnych frakcjach mineralnych, a tym samym zwiększa się prawdopodobieństwo jego odkrycia w czasie prowadzonych prac poszukiwawczych. Złoto jest wtedy łatwiejsze do zauważenia a następnie odzysku z osadów okruchowych.

Dla celów ustalania litostratygrafii kenozoicznych skał złotonośnych został opracowany przez autora entropijny miernik czasu oparty na teorii denudodezagregacji (Grodzicki, 1989, 1997). Po krótko przedstawiając te zagadnienia – uwzględnia się w osadach stosunek macierzystych agregatów polimineralnych (A) do potomnych ziaren monomineralnych (Z_m), które powstały w wyniku dezintegracji skał. Zasadę można przedstawić według ogólnego schematu:

$$\begin{array}{ccc} t_0 & & t \\ A_0 & \rightarrow & \frac{A}{Z_m} \end{array}$$

gdzie: A_0 – macierzyste agregaty polimineralne w chwili początkowej ($t = 0$) skały in situ, A – liczba agregatów polimineralnych pozostała w osadzie po upływie czasu t , Z_m – liczba potomnych ziaren monomineralnych powstała po upływie czasu t . Prędkość przejścia (V) między stanem początkowym układu (A) a końcowym (Z_m) określa współczynnik denudodezagregacji, który jest obliczany odpowiednimi wzorami dla poszczególnych frakcji (d) i dla całości osadu D .

$$d = \frac{A + 2M + 3Z_m}{n}$$

$$D = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots + dN_f}{N_f}$$

gdzie: A – liczba agregatów polimineralnych, M – liczba mikroziaren mineralnych (mniej niż 1/4 powierzchni ziarna zajęta jest przez zrost), Z_m – liczba ziaren monomineralnych (o powierzchni uwolnionej od innych minerałów), n – ogólna liczba przeanalizowanych ziaren badanej frakcji, N_f – liczba zbadanych frakcji.

Zależność tę zgodnie z zasadą wzrostu entropii można przedstawić jako proces wyznaczający nam kierunek upływu czasu: $A \rightarrow M \rightarrow Z_m$. Ma to istotne znaczenie w ustalaniu stratygrafii osadów i korelacji wiekowej warstw skalnych. Denudodezagregacja w zasadniczy sposób wpływa na skład granulometryczny,

petrograficzny i mineralogiczny osadów, a także na morfologię ziarna mineralnego i jego czystość powierzchni. Proces ten jest złożony i zależy od wielu czynników przyrodniczych, a w szczególności od odporności skał, selektywnego transportu osadów w warunkach naturalnych, wietrzenia, a te z kolei zależą od składu petrograficznego skał, rzeźby terenu i czynników klimatycznych zmieniających się w czasie.

Denudodezagregacja zachodzi szczególnie intensywnie w okresach cieplejszych i wilgotniejszych w wyniku destrukcyjnego działania wietrzenia chemicznego co objawia się w osadach wysokimi wartościami współczynnika D . W okresach zimnych ów proces zachodzi wolniej, następuje przewaga wietrzenia fizycznego, które nawet w drobniejszych frakcjach powiela liczbę agregatów polimineralnych a zmniejsza zawartość ziaren monomineralnych co uwidacznia się w osadach niższymi wartościami współczynnika D . Połączenie wyników badań denudodezagregacji z wiadomościami na temat ewolucji paleoklimatu zmieniającego się w różnych okresach trzeciorzędu, plejstocenu i holocenu stwarza przesłanki do śledzenia historii rozwoju osadów złotonośnych i ustalania ich litostratygrafii.

Złoto jest doskonałym, lecz nie jedynym wskaźnikiem owego „zegara denudodezagregacyjnego”, a to z trzech powodów:

1. Dzięki zwartości tak charakterystycznego minerału jakim jest złoto, warstwy zawierające ten metal stają się reperowe. Jest to istotne ze względu na dużą monotonność okruchowych skał kenozoicznych i bardzo częsty brak w tych osadach datujących szczątków organicznych.

2. Tworzy złotonośne cechuje duża rozciągłość przestrzenna i czasowa trwająca od neogenu po holocen, co umożliwiło rozwinięcie się pełnych cykli denudodezagregacyjnych.

3. Złoto ze względu na swoją odporność może służyć jako „wzorzec” historii osadów, nie podlegający tak łatwo czynnikom niszczącym, zwłaszcza chemicznym, dzięki czemu jego powierzchnia osiąga maksymalny stopień oswobodzenia i czystości.

W załączonej tabeli 1 przedstawiono różnice w stopniu denudodezagregacji, to jest oswobodzenia i czystości powierzchni ziaren złota znajdujących się w osadach uformowanych w różnych okresach kenozoiku. Wyniki zamieszczone w kolumnie 4 i 5 tej tabeli zostały uzyskane za pomocą mikrosondy elektronicznej. Badania przeprowadzono na AGH w Krakowie i w Pracowni Mikroskopii Elektronicznej PIG w Warszawie, korzystając z mikrosondy EDS-ISIS (prod. Oxford Instruments). Posłużono się programem analizującym powierzchnie nierówne PB-Quant, który po zastosowaniu niezbędnej metody korekcyjnej ZAF umożliwia określenie ilościowego składu chemicznego z dokładnością do 5% wartości mierzalnej.

Autor wyróżnił cztery etapy formowania się rozsypisk złotonośnych w Polsce południowo-zachodniej (Grodzicki, 1989). Osady uformowane w czasie owych etapów różnią się między sobą położeniem geomorfologicznym, składem petrograficznym, paragenezami minerałów ciężkich, koncentracją złota, cechami morfoskopowymi, morfologicznymi i składem chemicznym ziarna, czystością jego

powierzchni, malejącą dojrzałością składnikową oraz niższymi współczynnikami denudodezagregacji D w kierunku młodszych stratygraficznie serii osadów.

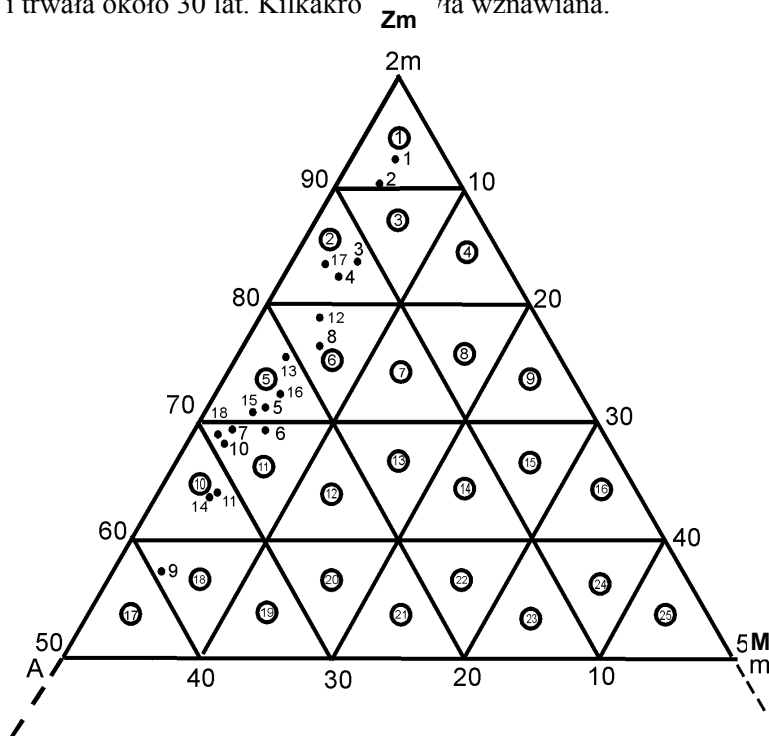
Oswobodzenie ziaren złota z agregatów polimineralnych ma zdaniem autora związek z cyklicznymi wahaniami klimatycznymi, które zachodziły od paleogenu do holocenu. Proces ten na większą skalę odbywał się w czasie trwania lub bezpośrednio po okresach kolejnych ociepleń klimatu co w czasach historycznych, a także wcześniejszych wiązało się ze zjawiskiem tak zwanego „odnawiania się” poprzednio wyeksploatowanych okrucowych złóż złota i kontynuowaniem jego wydobywania.

ETAPY FORMOWANIA SIĘ ROZSYPISK ZŁOTONOŚNYCH NA DOLNYM ŚLĄSKU

Etap I – oligoceńsko-neogeński

W wyniku intensywnego wietrzenia chemicznego zachodzącego w wilgotnym i ciepłym klimacie, który wtedy panował nastąpiła intensywna dezintegracja pierwotnych złotonośnych skał macierzystych i rozpad ich na ostrokrawędziste żwiry i piaski. Początkowo miały one charakter utworów eluwialno-deluwialnych. Ten najwcześniejszy etap tworzenia się złóż rozsypiskowych złota znany jest między innymi z rejonu Legnickiego Pola, Mikołajowic, Wądroża Wielkiego (rys.1). Według A. Grodzickiego (1972) w składzie petrograficznym tych osadów w różnych frakcjach ziarenowych zdecydowanie dominuje biały kwarc żyłowy (miejscami do 91%), kwarc niebieski będący głównym składnikiem granitognejsów z Wądroża Wielkiego (4,8–45%), łupki kwarcytowe (przeciętnie – 5,1%), lidyty, fyllity, granitognejsy z Wądroża Wielkiego i inne. Minerale ciężkie we frakcjach drobnoziarenistych reprezentowane są przez cyrkon (15–38%), leukoksen (22–33%), rutil, anataz, turmalin, brukit, korund i inne. Złoto występuje w formie ziaren ostrokrawędzistych, nie obtoczonych, niekiedy w przerostach z kwarcem. Jego większe koncentracje stwierdza się w stropie wkładek ilastych oraz nad wychodniami granitognejsów z Wądroża Wielkiego. Należy zaznaczyć, że złoto występujące w okolicach Legnickiego Pola – Wądroża Wielkiego miało więcej zanieczyszczeń i domieszek niż złoto z okolic Złotoryi, które zawierało mniej srebra. Odbiło się to na różnej wartości tego kruszcu. Dokument pochodzący z 27 maja 1345 roku określa grzywnę złota z Mikołajowic na 11,5 marki, natomiast grzywnę złota ze Złotoryi na 12 marek (Grodzicki, 1972). Analiza składu chemicznego złota wykonana za pomocą mikros sondy elektronowej wykazała 90,4% Au i około 9,8 % Ag (tabela). Denudodezagregacja osadów złotonośnych okolic Legnickiego Pola – Wądroża Wielkiego jest znaczna. Współczynnik D osiąga wartość w granicach 2,8. Na trójkącie denudodezagregacji (rys. 2) utwory te grupują się w

szczytowej części trójkąta w polu nr 1. Eksploatacja tych złóż rozpoczęła się około 1340 roku i trwała około 30 lat. Kilkakrotnie była wznawiana.



Rys. 2. Rozmieszczenie kenozoicznych osadów złotoносnych Dolnego Śląska na trójkącie denudodezagregacji. Na rogach trójkąta zaznaczono: A – agregaty polimineralne, M – mikrozrosty mineralne, Zm – ziarna monomineralne

Fig. 2. Place of Cainozoic gold-bearing sediments of Lower Silesia on denudodisaggregation triangle. Triangle corners: A – polymineral aggregates, M – mineral microgrowths, Zm – monomineral grains

W wyniku powierzchniowych ruchów masowych złotoносny materiał eluwialny i deluwialny dostawał się do koryt rzecznych, po czym podlegał w warunkach naturalnych selektywnemu transportowi. W sprzyjających dla depozycji miejscach następowało ponowne jego unieruchomienie, gdzie był znowu poddawany niszczącemu działaniu wietrzenia w ciepłym i wilgotnym klimacie neogenu. Ten późniejszy w porównaniu do poprzedniego okres formowania się rozsypisk złotoносnych obserwowany jest między innymi na północ od Lwówka Śląskiego, a także w rejonie Złotoryi koło Sępowa, Nowej Ziemi i Jerzmanic (Grodzicki, 1972). Spotykane tu złoto nie ma związku genetycznego z rejonem Legnickiego Pola, Mikołajowic, Wądroża Wielkiego, a różnice dotyczą sposobu i czasu formowania się złóż. W rejonie Lwówka Śląskiego dominującym składnikiem petrograficznym frakcji gruboziarenistych jest kwarc żyłowy (miejscami ponad 80%), piaskowce górnokredowe (do 10%), fragmenty granitoidów karkonoskich i izerskich (do 8%), łupki krzemionkowe, karneole, jaspisy, rogowce, hornfelsy i inne. Wśród minerałów ciężkich dominuje cyrkon (do 55%), rutyl (do 16%), topaz, monacyt, korund, granaty, minerały rudne. Złoto gromadzi się głównie we frakcjach poniżej 0,5

mm. Opisywane były jednak rzadko występujące większe samorodki złota, o masie dochodzącej do 45 mg.

Położenie hipsometryczne piasków złotonośnych tego obszaru wynosi średnio 250–260 m n.p.m. Owe utwory będące osadami pra-Bobru występują w formie izolowanych płatów pokrywających kulminacje terenu. Sedymenty te wykazują wysokie wartości współczynnika D (w granicach 2,78) i na trójkącie denudodezagregacji (rys. 2) grupują się w szczytowej części trójkąta w polu 1, jednak w położeniu nieco niższym niż osady okolic Legnickiego Pola. Złoto z tych osadów jest uboższe w srebro w stosunku do złota złóż macierzystych i wynosi około 93% Au i 6 % Ag. (tabela). Można to stwierdzić porównując zawartość złota w ziarnach pochodzących z sudeckich złóż pierwotnych, a także z eluwialnych osadów Legnickiego Pola

– Wądroża Wielkiego. Długi transport złocin oraz wystawienie ich na destrukcyjne działanie wietrzenia chemicznego w ciepłym i wilgotnym klimacie neogenu spowodowało wtórne wzbogacenie ziaren w trudno ługowalne złoto zwłaszcza w ich partiach brzeżnych a usunięcie mniej odpornych zanieczyszczeń powierzchniowych i srebra, co jest wynikiem długotrwałego intensywnego procesu denudodezagregacji. Eksploatacja tych złóż rozpoczęła się około 1217 roku i trwała z przerwami 100 lat.

Do etapu pierwszego można także zaliczyć koncentracje złota okrucowego w ilości $0,06 \text{ g/m}^3$ stwierdzone w mioceńskich nadwęglowych seriach piaszczysto-mułkowych złoża węgla brunatnego „Ruja” (Jęczmyk i in., 1997). Zostały opisane także w rejonie Głuchołazów (Grodzicki, 1997 b).

Etap II – preglacjalny

Tworzył się w górnym pliocenie i obejmuje dolną część eoplejstocenu. Na skutek ruchów pionowych skorupy ziemskiej wywołanych fazą rodańską i wołoską orogenezy alpejskiej, a także wzrostem opadów i spadkiem temperatury nastąpiła wzmożona erozja rzeczna, a w jej wyniku doszło do rozcięcia warstw złotonośnych etapu pierwszego, rozmycie i przetransportowanie osadów, a potem ich redepozycja i ponowne nagromadzenie na innych obszarach w niższym położeniu hipsometrycznym. Miało to miejsce między innymi na wschód od Lwówka Śl. i na północny wschód od Złotoryi koło Kopacza, a także w rejonie Głuchołazów. Czynniki te doprowadziły do wymieszania się starszych utworów złotonośnych pochodzących z podłoża z młodszymi ciągle napływającymi z obszarów źródłowych. Stało się to przyczyną zróżnicowania ziaren złota spotykanych w osadach. Złotu towarzyszą zespoły skał i minerałów mniej odpornych na działanie transportu i wietrzenia chemicznego, które w chłodniejszym klimacie preglacjalu rozwijało się wolniej, a tym samym proces denudodezagregacji przebiegał mniej intensywnie. W składzie petrograficznym oprócz kwarcu i skał krzemionkowych spotyka się łupki fylitowe, zieleńce i piaskowce górnokredowe, fragmenty granitoidów i skał wylewnych między innymi porfirów, melafirów i bazaltów. Wśród minerałów

ciężkich spada liczba gatunków bardzo odpornych (np. cyrkon, rutil, korund i inne) tak charakterystycznych dla etapu pierwszego, natomiast zaczyna dominować mniej odporny epidot i chloryt. Stwierdza się też obecność nietrwałych skaleni. Wartości współczynników *D* mają tutaj niższe wartości niż w etapie pierwszym i wahają się w granicach: 2,58–2,38, grupując się w polu 2 na trójkącie denudodezagregacji (rys. 2).

Skład chemiczny ziaren złota w różnych typach złóż na Dolnym Śląsku*

Chemical composition of gold grains in various types of deposits in Lower Silesia

Nr	Lokalizacja	Źródło złota	Au, % wag.	Ag, % wag.	Literatura
1	Radomice Klecza Pilchowice	złoża pierwotne w arsenopirycie w galenie	69,7 82–86	28,9 14–17	Paulo, Salamon
2	Klecza Radomice Golejów	złoża pierwotne żyła kwarcu	84,4	14,4	Wojciechowski (patrz Jęczmyk Krzemińska (1996))
3	Czarnów	złoża pierwotne w arsenopirycie	76–81	18–23	Mikulski (1997)
4	Wądroże Wielkie	żwiru i piaski trzeciorzędowe eluwialno- deluwialne etap I	90,4	9,1–9,8	Banaś, Grodzicki, Salamon (1985)
5	dorzecze środkowego Bobru	żwiru trzeciorzędowe etap I	93,5	6,42	Wojciechowski (patrz Jęczmyk Krzemińska (1996))
6	Kopacz	piaski i żwiru preglacjalne etap II	89,2	8,9	Banaś, Grodzicki, Salamon (1985)
7	Wójcice, dolina Nysy Kłodzkiej	piaski i żwiru plejstoceńskie etap III	88,7	6,2	patrz Jęczmyk Krzemińska (1996)
8	dolina Oldzy	piaski i żwiru tarasu holoceńskiego etap IV	85,0	5,0	Wojciechowski (patrz Jęczmyk Krzemińska (1996))
9	Olszyna	piaski i żwiru aluwialne etap IV	84,9	5,52	Jęczmyk Krzemińska (1996)
10	Gradówek	piaski i żwiru aluwialne etap IV	78,6	Si – 6,0 O – 16,4	Jęczmyk Krzemińska (1996)
11	Grodnica	piaski i żwiru aluwialne etap IV	74,4	Si – 5,0, Fe – 3,4 O – 18,8	Jęczmyk Krzemińska (1996)
12	Sulików	piaski i żwiru aluwialne etap IV	63,7	Si – 4,77 K – 0,21 Al – 2,21 O – 24,54	Jęczmyk Krzemińska (1996)

				Fe – 1,16	
				Ti – 0,18	
				Mg – 0,13	
				Ca – 0,17	

*Wydzielenie i podzia³ etapów według A. Grodzickiego.

Ziarna złota zawierają nieco niższą zawartość kruszcu (około 89,2% Au i 8,9 % Ag (tabela). w porównaniu do ziaren etapu pierwszego, co jest wynikiem mniej zaawansowanego procesu denudodezagregacji. W rejonie Głucholazów i Złatych Hor zawartość złota w utworach preglacjalnych waha się w granicach 75–202 mg/t i jest znacznie wyższa w porównaniu do niżej leżących osadów deluwialnych (do 48 mg/t Au) i wyżej leżących piasków i żwirów fluwioglacjalnych (około 2,1 mg/t Au) (Wierchowicz, Wojciechowski, 1997).

Eksploatacja złota w okolicach Złotoryi rozpoczęła się około 1180 roku i trwała 200 lat. W rejonie Głucholazów wydobywanie rozpoczęło się około 1220 roku i było kontynuowane szereg lat z dłuższymi lub krótszymi przerwami. Należy stwierdzić, że osady uformowane w dwóch pierwszych etapach charakteryzują się najwyższymi koncentracjami złota, gdyż proces denudodezagregacji jest tutaj najbardziej zaawansowany. Ziarna mają też najwyższą zawartość kruszcu. W wymienionych obszarach wydobywczych eksploatacja rozpoczęła się najwcześniej, gdyż złoto oprócz tego, że miało tutaj najwyższą próbną, było też najłatwiejsze do zauważenia w czasie poszukiwań oraz późniejszego odzysku. W przyszłych planowanych pracach poszukiwawczych należy zwrócić szczególną uwagę na osady złotonośne uformowane w tych dwóch etapach.

Etap III – plejstoceni

Osady formowały się w chłodnym klimacie. Denudodezagregacja złotonośnych skał i agregatów polimineralnych zachodziła tutaj na niewielką skalę, gdyż wietrzenie chemiczne nie odgrywało wtedy większej roli natomiast wietrzenie fizyczne nie dostarczało dużych ilości oswobodzonych ziaren złota. Między innymi dlatego osady plejstoceni są uboższe w ten kruszec niż osady dwóch poprzednich etapów. Złoto spotyka się w glinach zwałowych i żwirach fluwioglacjalnych. W glinach morenowych zlodowacenia południowo-polskiego pochodzi ono niewątpliwie z trzeciorzędowego podłoża po którym przesunął się lodowiec włączając minerały w skład utworów glacialnych. W takich wypadkach kruszec charakteryzuje się wysokimi zawartościami złota i niewielką domieszką srebra, zbliżonymi do dwóch poprzednich etapów. Zdaniem autora analiza z Wójcic w dolinie Nysy Kłodzkiej reprezentuje ten właśnie typ kruszcu pochodzący z podłoża, który został włączony w skład osadów plejstoceni (tabela).

Niewątpliwie część złota spotykana w osadach glacialnych może pochodzić ze Skandynawii jednak założenie to należy zweryfikować za pomocą dokładniejszych

badań porównawczych. Transport w warunkach lodowcowych nie sprzyja na ogół dużej denudodezagregacji agregatów. Dotyczy to zwłaszcza glin zwałowych. Analiza piasków i żwirów fluwioglacjalnych rejonu Złatych Hor–Głuchołazów wykazała około 2,1 mg/t Au.

Współczynniki denudodezagregacji D osadów plejstoceńskich wykazują na ogół niskie wartości to jest od poniżej 2,2 do 2,4 i na trójkącie skupiają się przeważnie w polach: 11, 5 i 6 (rys.2). Obserwowane niekiedy wysokie wartości współczynnika D w osadach glacialnych są wynikiem redepozycji i włączania w te utwory materiału trzeciorzędowego pochodzącego z podłoża. W osadach plejstoceńskich wśród minerałów ciężkich dominują: granaty, amfibole, magnetyt, ilmenit, hematyt i in.

Etap IV – holoceni

Jest to współczesny etap formowania się osadów złotonośnych. Mamy tu do czynienia z kilkoma generacjami ziaren złota, z których jedne pochodzą z redepozycji rozmytych utworów złotonośnych utworzonych w czasie poprzednich etapów, drugie natomiast są związane z obecnie zachodzącą erozją złóż macierzystych. W pierwszym wypadku zawartość złota i srebra w ziarnach jest zbliżona do wartości poprzednich etapów. Widać to na przykładzie próbek z doliny Oldzy i z Olszyny (tabela). W drugim wypadku analizy wykazują liczne zanieczyszczenia powierzchni ziaren złota wynikające z małego zaawansowania procesu denudodezagregacji. Dotyczy to na przykład próbek z Gradówka, Grodnicy i Sulikowa. Po obejrzeniu fotografii ziaren złota zamieszczonych w artykule M. Jęczmyk i E. Krzemińskiej (1996) autor dochodzi do wniosku, że przerosty złota z innymi minerałami na tych obszarach nie są wcale takie rzadkie.

W profilach wzdłuż współczesnych biegów złotonośnych rzek najniższe wartości współczynnika D stwierdza się w pobliżu źródeł (około 2,04), tak jak ma to miejsce w wypadku Kaczawy w rejonie Wojcieszowa. Na trójkącie denudodezagregacji gromadzą się one w polu 18. W miarę oddalania się od źródeł rzeki, wzrasta niszczące działanie transportu selektywnego oraz wietrzenia działającego na osady unieruchomione na kamieńcach, plażach i poboczach koryt. Ponadto do holoceni osadów włącza się także materiał starszy, bardziej dojrzały pochodzący z podłoża, który zostaje na pewnych odcinkach rozmyty. Wówczas wzrasta wartość współczynnika D , tak, jak ma to miejsce na różnych odcinkach Bobru w rejonie Wlenia ($D = 2,35$), Lwówka Śląskiego ($D = 2,38$) i Żagania ($D = 2,64$). Próbki znajdują swe miejsce na trójkącie w polach 5 i 2. Stopniowo zwiększa się wtedy udział wolnego złota i stwierdza się niekiedy anomalne podwyższenie jego koncentracji.

LITERATURA

- BANAŚ J., GRODZICKI A., SALAMON W., 1985, *Mineralogic-Geochemical characterization of detrital native gold from the vicinity of Złotoryja and Wądroże Wielkie, Lower Silesia, SW Poland*, Mineralogia Polonica, 16 (1), 97–106.
- GRODZICKI A., 1972, *Petrografia i mineralogia piasków złotośnych Dolnego Śląska*, Geologia Sudetica, 6, 233–291.
- GRODZICKI A., 1982, *Uwagi o metodzie selektywnej dezintegracji zastosowanej do analizy litologicznej skał okruchowych różnych środowisk i wieku*, Przegląd Geologiczny, 6, 286–291.
- GRODZICKI A., 1987, *Zastosowanie analizy procesu dezintegracji selektywnej dla charakterystyki niektórych kenozycznych skał okruchowych dorzecza Kaczawy i Bobru*, Acta Univ. Wratislaviensis, Prace Geolog. Mineral., 10, 99–135.
- GRODZICKI A., 1989, *Metoda denudodezagregacji i jej zastosowanie w badaniach skał okruchowych*, Acta Univ. Wratislaviensis, Prace Geolog. Mineral., 16, 5–270.
- GRODZICKI A., 1990, *Geneza i kierunki poszukiwań niektórych perspektywicznych wystąpień minerałów ciężkich na Dolnym Śląsku*, Fizykochemiczne problemy mineralurgii, zeszyt 23, 19–25.
- GRODZICKI A., 1997 a, *Piaski złotośne Dolnego Śląska w świetle teorii denudodezagregacji*, Konferencja naukowa *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych*, geneza, występowanie, perspektywy, 95–98.
- GRODZICKI A., 1997 b, *Ewolucja petrologiczna kenozycznych osadów złotośnych okolic Głucholazów w świetle teorii denudodezagregacji*, Polskie Towarzystwo Mineral. Prace specjalne, z. 9, 97–99.
- JĘCZMYK M., KRZEMIŃSKA E., 1996, *Skład chemiczny złota okruchowego w utworach aluwialnych Pogórza Izerskiego*, Przegl. Geol. Nr 3, 285–290.
- JĘCZMYK M., KASIŃSKI J., PIWOCKI M., SZTROMWASSER E., 1997, *Minerały ciężkie i złoto w seriach płonnych złoża węgla brunatnego „Ruja”*, Przegląd Geol. Nr 1.
- MIKULSKI S., 1997, *Złoto rodzime w złożu rudy arsenowej w Czarnowie (Sudety Zachodnie)*, Konferencja naukowa *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych*, 31.
- WIERCHOWIEC J., WOJCIECHOWSKI A., 1997, *Perspektywy występowania złota w osadach okruchowych trzeciorzędu i czwartorzędu rejonu Otmuchów – Głucholazy – Prudnik*, Konferencja naukowa *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych*, 100.

Grodzicki A., Lithostratigraphy, petrography and mineralogy of Cainozoic gold-bearing sands from Lower Silesia. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 31–41 (in Polish)

The paper describes gold occurrences in loose clastic rocks in Lower Silesia (SW Poland). They have been exploited since ancient times. Particular attention was paid to lithostratigraphy, petrography and mineralogy, i.e. factors controlling gold concentration in sediments. Denudodisaggregation method was applied in the studies. Four stages of gold placers formation were distinguished, with various origin, composition and gold content.

According to the author's view, a particular role in formation of gold placers belonged to denudodisaggregation process. Its name, proposed by A. Grodzicki, comes from Latin words: 'denudare' – uncover, 'aggregatus' – aggregate, 'disaggregation' – break-up of aggregates into basic particles, i.e. monomineral grains. In order to establish lithostratigraphy of Cainozoic gold-bearing sediments, A. Grodzicki prepared a 'time indicator' based on the principle of entropy increase and the denudodisaggregation theory. It may be summarised in the following way: a ratio of parent polymineral aggregates (A) in sediments to secondary, monomineral grains (Z_m) is established, and denudodisaggregation coefficients are calculated using suitable formulae given in the paper for individual grain fractions (d) as well as for the entire sediment D .

The author distinguished four stages of gold placers formation in Lower Silesia. Differences between them consist in geomorphologic situation, petrographic composition, heavy minerals content,

gold concentration and its chemical composition, as well as in denudodisaggregation coefficients D . To the 1st, Oligocene-Neogene stage, belong sediments with the highest gold concentrations and maximum amounts of Au in grains. The sediments contain petrographic and mineral assemblages highly resistant to chemical and mechanical weathering. D coefficients reveal the highest values here. The 2nd, preglacial, stage includes sediments with high gold concentration whose grains contain less Au. They occur as usual on lower geomorphologic levels, and their D coefficients are lower. Gold-bearing sediments of the 3rd (Pleistocene) and 4th (Holocene) stages are characterised by the lowest Au concentrations in grains. They contain petrographic and mineralogical components which have little resistance against chemical and mechanical weathering with lower D coefficients have lower values.

Tomasz CHMIELEWSKI*

ODZYSKIWANIE ZŁOTA I PLATYNOWCÓW Z RUDY POZABILANSOWEJ LGOM NA DRODZE ŁUGOWANIA CYJANKOWEGO

Przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem złota i platynowców z pozabilansowej rudy miedzi z rejonu zachodnich Polkowic. Próbki rudy, które zawierały ponad 5 ppm Au oraz ponad 2 ppm platynowców (Pt i Pd) poddawano kompleksowym badaniom ługowania w natlenionych roztworach NaCN. Wykazano, że badana pozabilansowa ruda złotośna jest rudą trudno ługowalną (tzw. *refractory*), w której znaczna część złota, platyny i palladu jest rozproszona w siarczkowych minerałach metali. Uniemożliwia to odzyskiwanie tych metali na drodze bezpośredniego ługowania cyjankowego w stopniu wyższym niż 80%. Wyniki badań pokazały, że zastosowanie ciśnieniowego ługowania utleniającego w temperaturach do 190 °C obniża zużycie cyjanków z 500–550 g/t rudy do poziomu

212–280 g/t oraz w istotny sposób podnosi zarówno szybkość ługowania jak też stopień wylugowania metali szlachetnych w procesie cyjankowym. Zastosowanie ługowania cyjankowego rudy poddawanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu doprowadziło do wylugowania ponad 98% Au, Pt i Pd, co czyni ten proces skuteczny technicznie.

WPROWADZENIE

Unikalny w skali światowej skład chemiczny i mineralogiczny polskich rud miedzi ze złóż LGOM powoduje, że są one faktycznie rudami polimetalicznymi (Speczik, 1987). Rudy te jako polimetaliczne powinny być przerabiane w sposób umożliwiający jak najwyższe wydzielenie zawartych w nich pierwiastków. Proces taki, oprócz miedzi, powinien obejmować zarówno metale towarzyszące np. Ni, Co, Zn, Cd, V, Mo, jak i metale szlachetne – srebro, złoto i platynowce. Obecnie stosowane technologie pozwalają na skuteczne odzyskiwanie tylko niektórych metali (Ag, Ni), pozyskiwanie innych (Au, Pt, Pd) jest w zasadzie ubocznym efektem stosowania określonych technologii otrzymywania miedzi. Przykładem są metale szlachetne otrzymywane ze szlamu anodowego powstającego w procesie elektorafinacji

* Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wroclawska, 50-370 Wrocław.

miedzi. Tą metodą odzyskuje się tylko część metali szlachetnych, które wyflutowały wraz z siarczkami i przeszły w formie koncentratu flotacyjnego do procesu hutniczego. Bezpowrotnie traci się natomiast zarówno część metali szlachetnych rozproszonych w nieflotujących, bardzo drobnych ziarnach płonnych minerałów nie-siarczkowych, rudach pozabilansowych, a także metale znajdujące się w postaci lotnych związków metaloorganicznych.

Obecność w złożach LGOM trzech głównych odmian litologicznych siarczkowych rud miedzi: piaskowcowej, węglanowej i łupkowej powoduje znane, istotne różnice ich składów, właściwości flotacyjnych i chemicznych, czy też zachowania się w procesach hutniczych. Różnice te nie są, niestety, brane pod uwagę i już na etapie dotychczasowej eksploatacji górniczej wszystkie trzy odmiany rudy są wydobywane jednocześnie, rozdrabniane i w ten sam sposób wzbogacane metodą flotacji kolektywnej przy użyciu kolektorów ksantogenianowych. Tak więc już we wstępnych etapach przeróbki nieodwracalnie tracona jest możliwość wydzielenia i selektywnej przeróbki tych odmian rudy, w których koncentracja metali towarzyszących i szlachetnych jest znacznie większa od obserwowanej w pozostałych frakcjach. Dotyczy to zwłaszcza rudy łupkowej, niewłaściwie dotąd wydobywanej łącznie z pozostałymi odmianami litologicznymi rudy miedzi i w procesach wzbogacania "rozcieńczanej" obecnością tych frakcji, które są uboższe w metale towarzyszące i szlachetne (złoto i platynowce).

Znaczne, w porównaniu z innymi frakcjami, zawartości miedzi, ołowiu, srebra, niklu, kobaltu, cynku, molibdenu, wanadu, renu i metali szlachetnych we frakcji łupkowej są jej cechą znaną i opisywaną (Kijewski, 1987). Według ocen wielu badaczy, ponad 30% wszystkich metali towarzyszących miedzi jest skoncentrowana w rudach łupkowych. We frakcjach łupkowych znajduje się ok. 25% miedzi, choć stanowią one ok. 5–9% masowych rudy (Tomaszewski, 1985).

Frakcja łupkowa (zwłaszcza tzw. łupek smolisty) stosunkowo trudno wzbogaca się flotacyjnie (Łuszczkiewicz, 1987, 1988), a kierowana do procesu hutniczego traci w jego warunkach wiele cennych metali (Tokarska, 1971; Szczepkowska-Mamarczyk, 1971) m.in. ze względu na znaczną lotność związków metaloorganicznych obecnych w tej frakcji rudy. Frakcję łupkową należy zatem nie tylko selektywnie wydobywać jako oddzielny strumień surowca, ale też odmiennie wzbogacać, a otrzymane koncentraty przerabiać z zastosowaniem procesów innych niż stosowane obecnie metalurgiczne procesy ogniowe. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych jest tu oczywistym i racjonalnym rozwiązaniem. Brak odpowiednich technologii selektywnej eksploatacji górniczej cienkiej frakcji łupka był w przeszłości głównym powodem odrzucania idei selektywnej przeróbki rudy łupkowej na drodze hydrometalurgicznej. Obecnie istnieje techniczna możliwość takiej eksploatacji.

Oddzielny problem stanowi tzw. łupek brunatny, który jest pozabilansową w odniesieniu do miedzi, frakcją litologiczną w rejonie złoża Polkowice-Sierszowice. Badania geochemiczne wykazały wyraźnie podwyższone zawartości złota i platynowców w pozabilansowej, łupkowej frakcji rudy miedzi na znacznym obszarze złoża

Polkowice Zachodnie. Równocześnie opracowane zostały metody selektywnej eksploatacji górniczej cienkich warstw rudy, co stało się początkiem ponownego zainteresowania odzyskiem metali szlachetnych ze złóż LGOM. Wykazano ponadto, że frakcja łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie o podwyższonej zawartości złota i platynowców bardzo dobrze wzbogaca się flotacyjnie, dając możliwość otrzymania bogatych koncentratów metali szlachetnych (zawartość Au ok. 100 g/t) z bardzo wysokim, ponad 95% uzyskiem (Łuszczkiewicz, 1997).

Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości zastosowania procesów hydrometalurgicznych do odzyskiwania metali szlachetnych (Au, Pt, Pd) i towarzyszących (Cu, Ni, Co) z łupkowej frakcji rudy pozabilansowej eksploatowanej ze złoża Polkowice Zachodnie.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Rodzaj i przygotowanie próbek rudy

Badano próbki rudy łupkowej (tzw. łupek brunatny) pobrane z udziałem autora ze złoża Polkowice Zachodnie. Podano fizykochemiczną charakterystykę próbek badanej frakcji łupkowej z punktu widzenia możliwości zastosowania różnych metod ługowania celem odzyskania metali towarzyszących i szlachetnych z rudy łupkowej. Dotychczasowe informacje nt. badań geologicznych oraz analizy chemiczne próbek łupka z obszaru Polkowice Zachodnie wykazują wyraźnie podwyższone koncentracje Au, Pt i Pd w porównaniu z pozostałą częścią złoża (Piestrzyński, 1996). Stwierdzono ponadto, że w rejonie oddziałów, skąd pochodziły badane w tej pracy próbki rudy, złóż miedzi lokalizuje się wyłącznie w łupkach miedzionośnych i w skałach węglanowych (nieco powyżej badanego łupka brunatnego).

Do badań w ramach niniejszej pracy pobrano 5 niezależnych próbek rudy łupkowej ze złoża Polkowice Zachodnie. Wszystkie próbki rudy poddano rozdrabnianiu (kruszenie i mielenie) do uziarnienia poniżej 300 µm. Pobrane do naszych badań próbki rudy o podwyższonej zawartości metali szlachetnych cechowały się wyraźnie obniżoną, pozabilansową koncentracją miedzi i srebra. Jest to dodatkowy argument przemawiający za selektywną eksploatacją i przeróbką łupka z rejonu Polkowice Zachodnie.

Wcześniejsze próby geologiczne z rejonu Polkowice Zachodnie, analizowane przez autorów z AGH (Piestrzyński, 1996), wykazywały obecność łupka o charakterystycznej, czerwono-brunatnej barwie. Najczęściej był to łupek dolomityczno-ilasty zabarwiony hematytem. W wielu profilach, w poziomie łupka autorzy stwierdzali także brak okruszczenia bilansowego siarczkami miedzi z wyraźnie podwyższoną koncentracją metali szlachetnych. Złoto występuje tu bądź w postaci rodzimej, bądź w postaci elektrum (stop Au–Ag). Stwierdzono, że srebro

rodzime obecne jest wyłącznie w asocjacji z siarczkami miedzi, czyli tam, gdzie w złożu zaczyna się bilansowe okruszcowanie Cu.

Z dotychczasowych danych wiadomo, że wśród ziaren metali szlachetnych zawartych w pozabilansowej rudzie łupkowej zdecydowanie dominują ziarna bardzo drobne. Przyjmuje się, że w pozabilansowych rudach z rejonu Polkowice Zachodnie ok. 98% ziaren złota znajduje się we frakcji $<50 \mu\text{m}$ (49% we frakcji $<5 \mu\text{m}$). Tak duże rozdrobnienie ziaren złota w badanej rudzie łupkowej powoduje, że może być ono odzyskiwane wyłącznie na drodze hydrometalurgicznej. Ziarenka złota bardzo często występują w postaci większych skupień z CuS , Cu_5FeS_4 lub Fe_2O_3 . Generalnie, obszar wydobywania Polkowice Zachodnie uznawany jest za najbardziej wzbogacony w metale szlachetne na terenie LGOM. Z dotychczasowych badań geochemicznych wynika, że strefa wzbogacenia w te metale to głównie strop piaskowca i spąg łupka. Nie są dotąd znane systematyczne prace, których celem byłoby określenie możliwości hydrometalurgicznego odzyskiwania złota z tego złoża. Niniejsza praca po raz pierwszy porusza te zagadnienia.

Optyczne badania mikroskopowe

Analiza mikroskopowa zmielonej rudy łupkowej, wykonana za pomocą mikroskopu Zeiss-Jenavert oraz mikroskopu stereoskopowego wykazała, że w porównaniu z innymi frakcjami różni się ona istotnie głównie pokrojem ziaren minerałów kruszczowych obecnych w rudzie. Minerale metalonośne występują w niej bowiem w postaci bardzo drobnych ziaren bądź rozproszonych w skale płonnej (krzemionka, węglany), bądź w postaci większych zrostów z minerałami skały płonnej lub innymi minerałami, co potwierdza w pełni wcześniejsze obserwacje. Obecność tych zrostów dowodzi, że zastosowane w naszych badaniach mechaniczne rozdrabnianie rudy poniżej $300 \mu\text{m}$ nie doprowadziło do całkowitego uwolnienia ziaren składników metalonośnych. Dalsze uwolnienie jest możliwe albo na drodze głębokiego mielenia albo na drodze chemicznej tj. rozkładu zrostów.

Dalsza hydrometalurgiczna obróbka tak zmielonego surowca, prowadząca do chemicznego, rozbicia zrostów i uwolnienia ziaren minerałów kruszczowych wydaje się być najbardziej skutecznym sposobem dodatkowego rozdrobnienia składników rudy. Za zastosowaniem tej metody przemawia m.in. stwierdzone duże rozdrobnienie minerałów kruszczowych i metali szlachetnych w rudzie łupkowej. Heterogeniczne procesy ługowania zachodzą bowiem z większą szybkością na materiale rozdrobnionym.

ZAKRES BADAŃ

Do badań hydrometalurgicznych, obejmujących najpierw tzw. ługowanie wstępne, dla odzysku niektórych metali (Cu, Ni, Co) oraz ługowanie zasadnicze, dla odzysku

złota i platynowców, przewidziano użycie rudy przygotowanej na drodze zobojętniania węglanów kwasem siarkowym. Dobór warunków rozkładu zrostów, ługowania wstępnego i zasadniczego ma na celu skuteczne odzyskiwanie zarówno niektórych metali towarzyszących (głównie Cu, Ni, Co) jak i szlachetnych (Ag, Au, Pt, Pd) z rudy łupkowej. Przewidziano zbadanie możliwości odzyskiwania złota i platynowców na drodze ługowania cyjankowego. Do szczegółowych badań laboratoryjnych wybrano próbkę, którą wielokrotnie poddawano niezależnym analizom zawartości złota i platynowców. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie niezależnych analiz Au i Pt i Pd w próbce rudy łupkowej ze złoża Polkowice Zachodnie

Nr próbki	Au [ppm]	Pt [ppm]	Pd [ppm]	Miejsce wykonania analizy
1	5,52	–	–	Kanada
2	5,65	1,710	0,916	ZD Lubin
3	2,83	–	–	ZD Lubin
4	–	0,57	0,51	Kanada
5	5,07	2,42	1,82	ZD Lubin
6	3,01	1,45	0,86	ZD Lubin
7	5,35	–	–	Kanada
8	5,79	1,07	0,82	ZD Lubin

Analizy chemiczne próbek (tabela 1) wykazały, że badana pozabilansowa ruda łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie jest faktycznie kompleksową rudą złota i platynowców. Stwierdzona obecność metali towarzyszących o zawartościach:

Cu 130–413 ppm
 Ni 17–68 ppm
 Co 3,7–5,5 ppm
 Zn 72 ppm
 Ag 3,5–16 ppm

może oznaczać jedynie, że część metali szlachetnych znajduje się w postaci rozproszonej w siarczkach tych metali. Potwierdziły to późniejsze badania mineralogiczne.

WSTĘPNE ŁUGOWANIE CIŚNIENIOWE RUDY ŁUPKOWEJ

Celem wykonanych doświadczeń było określenie wpływu ługowania rudy łupkowej pod ciśnieniem tlenu na przebieg zasadniczego ługowania cyjankowego i możliwość odzyskiwania metali towarzyszących. Testy bezpośredniego ługowania cyjankowego surowej rudy wykazały, że stopień wyługowania złota utrzymuje się na poziomie poniżej 80%, stąd ruda ta musi być uznana za rudę trudno ługowaną, tzw.

refractory. Dla osiągnięcia wysokiej skuteczności odzysku metali szlachetnych podczas ługowania cyjankowego, należy ją zatem poddawać wstępnej obróbce hydrometalurgicznej, np. na drodze ługowania ciśnieniowego. Założono, że na skutek ługowania rudy łupkowej pod ciśnieniem tlenu w środowisku kwasu siarkowego lub amoniakalnym nastąpi uwolnienie zawartego w minerałach siarczkowych złota i platynowców, co powinno doprowadzić do wzrostu szybkości ługowania złota i podniesienia stopnia wylugowania tego metalu w zasadniczym procesie cyjankowym.

W badaniach użyto próbek rudy łupkowej wstępnie ługowanych w roztworach kwasu siarkowego, pod ciśnieniem parcjalnemu tlenu $P_{O_2} = 0,5$ MPa w temperaturach 110, 160 i 190 °C (Wódka, 1997). Ługowanie wysokotemperaturowe w zakresie 160–190 °C dominuje obecnie w światowych technologiach odzyskiwania złota z rud siarczkowych, zwłaszcza z tzw. rud *refractory*, umożliwiając znaczny wzrost stopnia wydzielenia tego metalu. W procesie ługowania wysokotemperaturowego (powyżej 150 °C) zachodzi ponadto utlenianie siarki siarczkowej do jonu SO_4^{2-} oraz wytrącanie żelaza w postaci hematytu lub jarosytów.

ŁUGOWANIE CYJANKOWE

Istotą cyjankowego ługowania złota jest wykorzystanie bardzo wysokiej trwałości jego cyjankowych kompleksów. Wynika stąd możliwość prowadzenia procesu w bardzo rozcieńczonych (znacznie poniżej 0,1%), alkalicznych roztworach cyjanku i w temperaturze otoczenia. Cyjanki, znajdujące się w tych warunkach w roztworze w formie jonów CN^- , są najsilniejszym ze znanych czynnikiem kompleksującym złoto. Podczas ługowania złoto przechodzi do roztworu w formie bardzo trwałego kompleksu $Au(CN)_2^-$, którego stała trwałości β_2 wynosi $2 \cdot 10^{38}$ i o co najmniej 10 rzędów wielkości przewyższa stałe trwałości innych kompleksów tego metalu (Nicol, Fleming i Paul, 1987). Ługowanie cyjankowe zachodzi zwykle przy znacznym, sięgającym 45–50% zagęszczeniu fazy stałej w prostych, otwartych urządzeniach ługujących, co szczególnie korzystnie wyróżnia metody cyjankowe spośród znanych metod odzyskiwania złota. Utleniaczem, bez którego proces ługowania cyjankowego nie może zachodzić, jest tlen lub powietrze. Istnieje wiele modyfikacji technologii cyjankowych, uwzględniających specyfikę i skład mineralogiczny i chemiczny surowca, zwłaszcza zaś jego podatność na cyjankowanie.

STOSOWANA METODYKA ŁUGOWANIA CYJANKOWEGO

W wykonywanych w ramach tej pracy ługowaniach cyjankowych próbkę zmielonej rudy (80 g) i 200 ml roztworu wprowadzano do 300 ml kolby stożkowej (40% zagęszczenie fazy stałej). Roztwór miał pH w granicach 10,9–11,5, które regulowano dodając roztworu NaOH. Powstałą zawiesinę intensywnie mieszano

mieszadłem magnetycznym i natleniano tlenem, wprowadzanym z butli za pomocą spieku szklanego. Stosowana szybkość przepływu tlenu zapewniała stałe nasycenie roztworu tym gazem. Stopień natlenienia kontrolowano sondą tlenową CTN-920.S ($c_{O_2} > 20$ mg/l). W pomiarach stosowano mikrokomputerowy tlenomierz CX-315 (Elmetron).

Przed wprowadzeniem do roztworu cyjanków, najpierw przez ok. 2 godziny prowadzono wstępny proces utlenienia i wytrącenia tych składników rudy (głównie związków żelaza(II)), których obecność mogłaby powodować nadmierne zużywanie cyjanków lub tlenu w ługowaniu zasadniczym. W tym etapie obserwowano spadek pH zawiesiny, uzupełniano więc NaOH celem utrzymania pH w wymaganym zakresie nieco powyżej 11. Alkaliczny zakres pH, utrzymywany w trakcie zasadniczego ługowania cyjankowego, miał na celu uniemożliwienie hydrolizy cyjanku z wydzieleniem gazowego, silnie toksycznego HCN i zachowanie maksymalnego stężenia wolnych jonów cyjankowych (CN^-) w roztworze.

Proces ługowania cyjankowego prowadzono za pomocą cyjanku sodowego, NaCN, dodawanego do zawiesiny w formie roztworu w ilości odpowiadającej wymaganemu, początkowemu stężeniu cyjanków. Całkowity czas ługowania w pierwszych, wstępnych seriach eksperymentów ustalono w zakresie od 24 do 45 godzin. Doświadczenia prowadzono w temperaturze ok. 20 °C. Stężenie wolnych cyjanków podczas ługowania złota i platynowców kontrolowano na drodze pomiarów stężenia jonów CN^- w pobieranych próbkach roztworu za pomocą cyjankowej elektrody jonoselektywnej i mikrokomputerowego pH/jonometru CPI-551 (Elmetron).

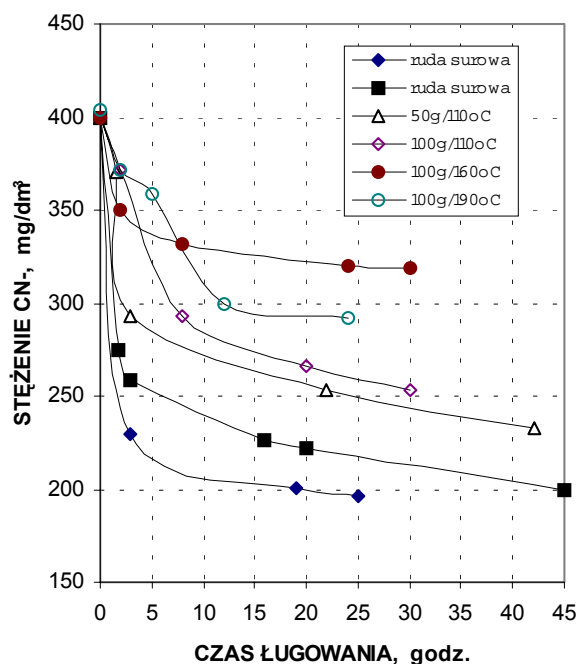
Po określeniu stopnia zużycia cyjanków, dalsze doświadczenia nad szybkością ługowania Au, Pt i Pd prowadzono przy ustalonym, początkowym stężeniu jonów CN^- – 400 mg/l. Taki poziom stężenia początkowego czynnika ługującego zapewniał wyługowanie zawartych w rudzie metali szlachetnych, a stężenie końcowe cyjanków w roztworze uniemożliwiało występowanie niekorzystnych dla ługowania procesów hydrolizy. Wykonano systematyczne eksperymenty dla określenia kinetyki ługowania i stopnia wyługowania Au, Pt i Pd, używając surowej rudy łupkowej zmielonej $< 300 \mu m$, rudy zubożonej kwasem siarkowym, rudy ługowanej wstępnie pod ciśnieniem w roztworze amoniakalnym oraz rudy ługowanej pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 w temperaturach 110, 160 i 190 °C.

We wszystkich ługowaniach cyjankowych stosowano dodatek jonów Pb^{2+} (40 mg/dm^3) w postaci $Pb(NO_3)_2$. Jony ołowiu(II) stosowano jako czynnik katalityczny, zmniejszający udział reakcji ubocznych i podwyższający w efekcie potencjał redoks zawiesiny. Po wykonaniu zasadniczego ługowania cyjankowego roztwór odsączano od fazy stałej i pobierano próbki do analizy.

Do badań nad możliwością hydrometalurgicznego odzyskiwania metali szlachetnych wybrano próbkę rudy łupkowej pobraną ze złoża Polkowice Zachodnie (oddział G-32). Pełna charakterystyka i analizy chemiczne próbki pokazane zostały w poprzednich rozdziałach.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Początkowe stężenie cyjanków, zapewniające całkowite wylugowanie metali szlachetnych, musi zostać określone eksperymentalnie dla każdego ługowanego surowca i przyjętego zagęszczenia zawiesiny. Cyjanki podczas ługowania zużywają się będą nie tylko na ługowanie złota, srebra, platyny i palladu, ale także na roztwarzanie metali towarzyszących (Cu, Ni, Co, Zn), niektórych minerałów zawierających żelazo (zwłaszcza pirotytu) oraz w wyniku utleniania jonów CN^- do cyjanianów (CNO^-) i tiocyjanianów (SCN^-). Proces cyjankowy musi być prowadzony tak, aby przy maksymalnym stopniu wylugowania metali szlachetnych, zużycie cyjanków było minimalne, a końcowe stężenie jonów CN^- w roztworze utrzymywało się na poziomie uniemożliwiającym hydrolizę (zwykle ok. 100 mg/dm^3).



Rys. 1. Zmiany stężenia wolnych cyjanków w procesie ługowania rudy łupkowej w roztworze NaCN (ruda surowa i poddawana wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu)

W niniejszej pracy określano zużycie cyjanków dla rudy łupkowej surowej (rozdrobnionej lecz nie poddawanej wstępnemu ługowaniu) oraz dla rudy zobojętnianej kwasem siarkowym a następnie poddawanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu w roztworze H_2SO_4 .

Z zależności zebranych na rysunku 1 widać, że stężenie wolnych cyjanków obniża się najszybciej w przypadku ługowania rudy surowej, zawierającej oprócz złota i platynowców istotne dla ługowania cyjankowego ilości Cu, Ni, Co i Zn. Zużycie

cyjanków w tym procesie było na poziomie 500–550 g/tonę rudy. W przypadku ługowania cyjankowego rudy poddanej wstępnemu ługowaniu ciśnieniowemu ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$, 110 °C) obserwowano obniżenie zużycia cyjanków do poziomu 367–415 g/t. Wstępne, wysokotemperaturowe ługowanie ciśnieniowe (160–190 °C) doprowadziło natomiast do obniżenia zużycia cyjanków do poziomu 212–280 g/t.

Tabela 2 pokazuje zużycie cyjanków (w przeliczeniu na 1 tonę rudy) podczas ługowania złota i platynowców z surowej rudy łupkowej oraz rudy poddawanej wstępnej obróbce hydrometalurgicznej. Przedstawione wyniki dowodzą, że wstępne ciśnieniowe ługowanie rudy złotonośnej prowadzi do znacznego obniżenia zużycia cyjanów w etapie zasadniczym i wzrostu szybkości ługowania. Dodatkowym efektem pozytywnym jest poprawa parametrów rozdziału faz.

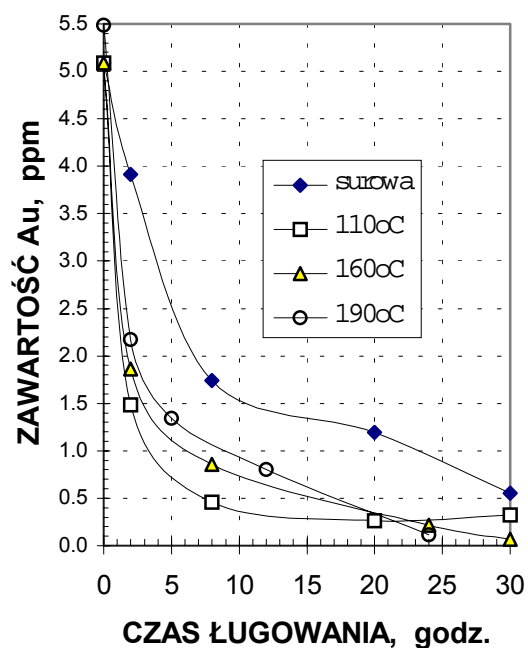
Tabela 2. Zużycie cyjanków podczas ługowania złota i platynowców z surowej rudy łupkowej oraz rudy poddawanej wstępnej obróbce hydrometalurgicznej

Lp	Rodzaj surowca (obróbka wstępna)	Zużycie cyjanków (CN^-), g/tonę rudy	Uwagi
1	ruda surowa	500–545	Znaczne trudności w rozdziale faz, niska szybkość ługowania Au, Pt, Pd.
2	ruda zobojętniana w H_2SO_4	367,5– 540	Poprawa parametrów rozdziału faz, niewielki wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd.
3	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze amoniakalnym	732	trudności w rozdziale faz, istotny wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd
4	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (50 g/l), 110 °C	415	Bardzo dobry rozdział faz, znaczny wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd w porównaniu z rudą surową.
5	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 110 °C	367	Bardzo dobry rozdział faz, wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd większy niż dla 4.
6	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 160 °C	212	Bardzo dobry rozdział faz, wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd większy niż dla 5.
7	ruda ługowana pod ciśnieniem w roztworze H_2SO_4 (100 g/l), 190 °C	280	Bardzo dobry (najlepszy) rozdział faz, największy wzrost szybkości ługowania Au, Pt, Pd.

Odzysk złota i platynowców z rudy łupkowej na drodze ługowania cyjankowego

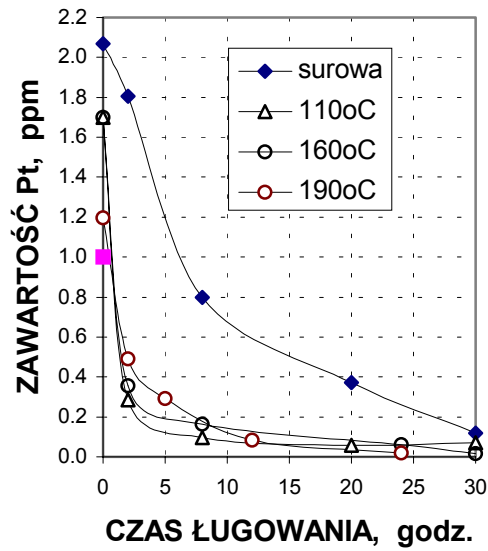
Ługowaniu cyjankowemu poddawano zarówno zmieloną ($< 300 \mu\text{m}$) próbkę rudy surowej jak i tę samą rudę poddaną wcześniejszemu rozkładowi węglanów kwasem siarkowym i ługowaniu ciśnieniowemu, w roztworze H_2SO_4 pod ciśnieniem tlenu, bądź w roztworze amoniaku w obecności O_2 jako utleniacza. Wstępne ługowanie ciśnieniowe miało na celu określenie podatności badanej rudy na hydrometalurgiczną obróbkę przed zasadniczym procesem ługowania metali szlachetnych. Ługowanie to prowadziło zarówno do skutecznego odzyskania części metali, których obecność w ługowaniu cyjankowym byłaby niepożądana (nadmierne zużywanie cyjanków na rozpuszczanie Cu, Fe, Ni, Co) jak i uwolnienie części metali – złota i platynowców rozproszonych w minerałach. Bez wstępnego ługowania ciśnieniowego odzysk tej części metali szlachetnych byłby w procesie cyjankowym znacznie niższy.

Na podstawie wyników prób ługowania cyjankowego prowadzonych dla surowej rudy (nie poddawanej wstępnej przeróbce hydrometalurgicznej) stwierdzono, że stopień wyługowania Au utrzymywał się w granicach od 54,6% (24 godz. ługowania) do 59,2% (45 godz. ługowania). W literaturze dotyczącej ługowania cyjankowego przyjmuje się jako graniczne kryterium podatności na ługowanie cyjankowe 80% wyługowanie złota w standardowym, 24 godzinnym procesie cyjankowym. Surowce, dla których stopień wyługowania tego metalu jest poniżej 80% określa się w hydrometalurgii mianem *refractory* (trudno ługowalne). Dodatkowe eksperymenty cyjankowego ługowania surowej rudy łupkowej prowadziły wprawdzie do większych stopni wyługowania złota, jednakże w żadnym z testów z użyciem rudy surowej nie stwierdzono ponad 80% wyługowania złota w procesie cyjankowym. Badana ruda jest więc rudą trudno ługowalną o średnim stopniu odporności na ługowanie złota. Wymaga jednak wstępnej obróbki chemicznej przed zasadniczym ługowaniem złota.

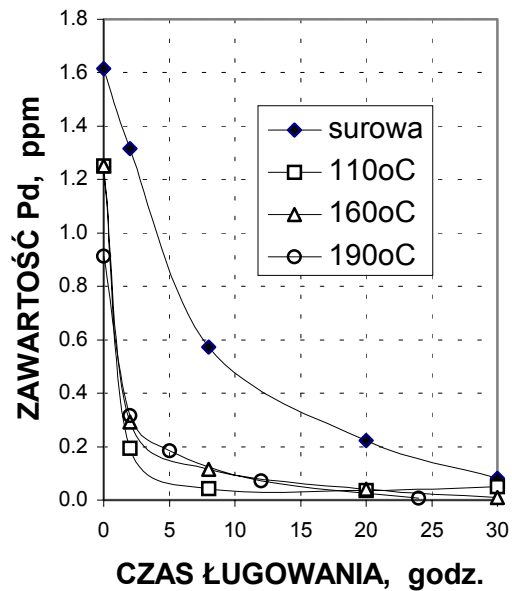


Rys. 2. Zmiany zawartości złota w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)

Zależności pokazane na rys. 2 ilustrują zmiany zawartości złota w rudzie w czasie ługowania. Ługowaniu cyjankowemu poddawano zarówno mieloną $< 300 \mu\text{m}$ rudę surową jak i rudę poddawaną wstępnemu, kwaśnemu ługowaniu ciśnieniowemu w temperaturach 110, 160 i 190 °C. Poprawa skuteczności ługowania złota w wyniku zastosowania wstępnego ługowania ciśnieniowego jest dobrze widoczna.



Rys. 3. Zmiany zawartości platyny w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)



Rys. 4. Zmiany zawartości palladu w rudzie łupkowej podczas ługowania cyjankowego (ruda surowa i ługowana pod ciśnieniem)

Bardzo istotnym faktem obserwowanym podczas badań nad ługowaniem metali szlachetnych z rudy łupkowej jest równoczesne i z podobną szybkością ługowanie się zarówno złota jak i platynowców (Pt i Pd), które przechodzą do roztworu w po-

staci kompleksów cyjankowych. Zmiany zawartości platyny i palladu podczas cyjankowego ługowania badanej rudy ilustrują rysunki 3 i 4. Podobnie jak w przypadku złota, obserwuje się wyraźną poprawę skuteczności ługowania cyjankowego w przypadku zastosowania wstępnej hydrometalurgicznej obróbki rudy.

Tabela 3. Wpływ wstępnego ługowania ciśnieniowego na skuteczność zasadniczego ługowania cyjankowego metali szlachetnych

Rodzaj rudy	% wyługowania		
	Au	Pt	Pd
Surowiec, dolomitu w H ₂ SO ₄	78,1	80,0	85,6
Ług. ciśn., 110 °C	93,6	95,9	96,0
Ług. ciśn., 160 °C	98,6	99,0	99,3
Ług. ciśn., 190 °C	98,0	98,4	99,1

Obserwowane zależności wykazały możliwość skutecznego odzyskiwania z badanej rudy złota, platyny i palladu z uzyskiem sięgającym 98–99% w ciągu 20–24 godzin ługowania w roztworze zawierającym 400 mg CN⁻/dm³. Stwierdzono wyraźny wzrost zarówno szybkości ługowania cyjankowego (rysunki 1–3) jak i stopnia odzysku metali szlachetnych ze wzrostem temperatury wstępnego ługowania ciśnieniowego. Najlepsze wyniki ługowania cyjankowego uzyskiwano w przypadku zastosowania wstępnego ługowania wysokotemperaturowego (160–190 °C). Ługowanie ciśnieniowe jest więc jednocześnie zarówno sposobem odzyskania niektórych metali towarzyszących (Cu, Ni, Co) jak i uzdatnienia rudy kierowanej do zasadniczego do ługowania metali szlachetnych. Uzdatnienie to (jak wykazały wyniki badań) prowadzi do uwolnienia części złota z wrostów i zrostów z minerałami siarczkowymi.

Roztwory po ługowaniu cyjankowym, zawierają ok. 2–2,3 mg/dm³ Au, 0,4–0,6 mg/dm³ Pt i 0,3–0,6 mg/dm³ Pd. Roztwory takie kieruje się do wydzielania metali szlachetnych zazwyczaj metodą selektywnej sorpcji na węglu aktywnym (CIP) lub na żywicy jonowymiennej (RIP). Metale szlachetne po desorpcji mogą być wydzielane z roztworu na drodze cementacji lub elektrolizy i poddawane rafinacji, natomiast wyługowana faza stała przechodzi do operacji unieszkodliwiania cyjanków odpadowych a następnie, pozbawiona obecności cyjanków, jest kierowana na staw osadowy jako bezpieczny dla środowiska odpad końcowy.

WNIOSKI

- Ruda łupkowa ze złoża Polkowice Zachodnie jest pozabilansową rudą miedzi. Ze względu na znaczną zawartość Au, Pt i Pd powinna być traktowana jako ruda złota i platynowców.

- Koncepcje hydrometalurgicznej przeróbki rudy łupkowej muszą w pierwszym rzędzie uwzględniać maksymalne odzyskiwanie metali szlachetnych a jednocześnie zapewniać odzyskanie zawartych w rudzie metali towarzyszących, zwłaszcza Cu, Ag, Ni i Co.

- Wykonane w pracy szczegółowe analizy składu chemicznego i mineralogicznego badanej rudy, produktów jej wzbogacania i wstępnej obróbki hydrometalurgicznej dowodzą, że proponowane w pracy metody hydrometalurgiczne są najbardziej racjonalnymi sposobami przeróbki rudy dla odzyskania metali szlachetnych i towarzyszących. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych jest wynikiem dużego rozproszenia złota i platynowców w minerałach płonnych i siarczkowych badanej rudy.

- Według kryterium podatności na ługowanie metali szlachetnych badana ruda jest kompleksową rudą trudno ługowalną o średnim stopniu odporności na bezpośrednie ługowanie cyjankowe. Ruda ta musi być więc poddawana wstępnej obróbce hydrometalurgicznej przed zasadniczym ługowaniem cyjankowym metali szlachetnych. Obróbka taka obejmować powinna rozkład minerałów węglanowych za pomocą H_2SO_4 i selektywne, utleniające, ciśnieniowe ługowanie metali towarzyszących.

- Wstępne ługowanie ciśnieniowe pozwala istotnie obniżyć zużycie cyjanków w procesie zasadniczym, odzyskać metale towarzyszące (Cu, Ni, Co) oraz uwolnić metale szlachetne rozproszone w siarczkach tych metali.

- Biorąc pod uwagę stosowane dla skali przemysłowej kryteria techniczne, ekonomiczne oraz ekologiczne, a także obecną skalę zastosowań w metalurgii złota w świecie, koncepcja technologii opartej o hydrometalurgiczne metody cyjankowe rokuje największe szanse na zastosowanie do odzyskiwania metali szlachetnych z badanych rud.

- Istotną zaletą metody cyjankowej jest równoczesne ługowanie z badanej rudy złota, platyny i palladu. Jest to specyficzna i bardzo korzystna cecha pozabilansowej rudy miedzi ze złóż LGOM.

- Proponowana metoda hydrometalurgiczna zapewnia odzysk wszystkich metali szlachetnych (Au, Pt i Pd) zawartych w rudzie pozabilansowej na poziomie przekraczającym 98%.

LITERATURA

KIJEWSKI P., 1987, *Mineralizacja kruszcowa i formy występowania pierwiastków towarzyszących w złożu rudy miedzi*, Materiały Konferencji *Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi, stan i perspektywy dalszego wykorzystania*, Rydzyna 1987, Wyd. Cuprum, Wrocław, 21–48.

- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1987, *Opracowanie podstaw flotacyjnego wydzielenia łupków bitumicznych z rudy i półproduktów wzbogacania rud miedzi*, Raport Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr I-11/S-211/87, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1988, *Flotacja substancji organicznej z rud miedzi*, Raport Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Nr I-11/S-33/88, Wrocław.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1997, *Ocena wzbogacalności rud złotonosnych z rejonu Polkowic Zachodnich*, Raport Nr. I-11/s-14a/97, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 1–66.
- NICOL M.J., FLEMING C.A., PAUL R.L., 1987, *The chemistry of the extraction of gold*. [in:] G.G.Stanley (Ed.) *The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*, S. Afr. Inst. Min. Metall, Monogr. Ser., M7 831–906.
- PIESTRZYŃSKI A. et al., 1996, *Złoto w złożu rud miedzi w monoklinie przedsudeckiej*, Przegląd Geologiczny, 44, 1098–1102.
- SPECZIK S., 1987, *Metale towarzyszące – kryteria oceny geologiczno-złożowej*, Materiały Konferencji *Metale towarzyszące w złożu rudy miedzi, stan i perspektywy dalszego wykorzystania*, Rydzyna 1987, Wyd. Cuprum, Wrocław, 5–20.
- SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK I., 1971, *Substancje organiczne w łupkach miedzionosnych Cechsztynu strefy przedsudeckiej*, Kwartalnik Geologiczny, 15, 1, 41–55.
- TOKARSKA K., 1971, *Geochemiczna charakterystyka substancji bitumicznej cechsztyńskich łupków miedzionosnych*, Kwartalnik Geologiczny, 15, 1, 67–76.
- TOMASZEWSKI J., 1985, *Problemy racjonalnego wykorzystania rud miedziowo-polimetalicznych ze złoża monokliny przedsudeckiej*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 17, 131–141.
- WÓDKA J., 1997, *Opracowanie koncepcji przeróbki rudy łupkowej ze złóż LGOM*, Raport IChNiMPRz Politechniki Wrocławskiej, 30–36.

Chmielewski T., Recovery of gold and PGM from low grade copper ore of LGOM, Poland by cyanide leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 43–56 (in Polish)

Results of investigations are presented on hydrometallurgical recovering of gold and PGM (Pt, Pd) from a low grade copper ore from LGOM (Poland) deposits. The ore samples assaying above 5 ppm of Au and above 2 ppm of PGM were subjected to comprehensive leaching examinations in oxygenated NaCN solutions. It was shown that gold-bearing copper ore from west Polkowice region of LGOM was a refractory gold ore since the notable part of precious metals was finely disseminated in the matrix of metal sulfide minerals. This disabled an efficient digestion of precious metals during a direct cyanide leaching and attaining their recovery higher than 80%. An application of pressure oxidative leaching of the ore at temperatures up to 190 °C resulted in both essential reduction of cyanide consumption from 500–550 to 212–280 g per tone of the ore and in substantial elevation of the Au, Pt and Pd leaching rates in the subsequent cyanide process. Simultaneously, the recovery of gold and PGM increased above 98% as a result of the pretreatment. This makes the hydrometallurgical cyanide process technically viable.

Kazimierz St. SZTABA*

STOPIEŃ SEGREGACJI JAKO PODSTAWA OCENY SKUTECZNOŚCI TECHNOLOGICZNEJ PROCESÓW PRZERÓBK I JAKOŚCI JEJ PRODUKTÓW

Operacje i procesy technologiczne przeróbki i przetwarzania kopalin wymagają kontroli skuteczności technologicznej. Kontrola wymaga także jakości produktów tych procesów określana z reguły na podstawie ich wybranych charakterystyk. Skuteczność technologiczna operacji i procesów jest pojęciem bardziej złożonym. Najczęściej określa się ją na podstawie porównania osiągniętych wyników procesu z wynikami teoretycznie możliwymi lub zakładanymi. Jednak praktyczne przeprowadzenie takiego porównania i interpretacja jego wyników, zależą od szeregu założeń szczegółowych. Założenia kompleksowego wykorzystania surowca pierwotnego uzasadniają przyjęcie za jedną z najważniejszych podstaw oceny skuteczności procesu, osiągniętej w nim dokładności rozdzielenia materiału nadawy na poszczególne produkty. Istnieją metody pozwalające ocenić, na ile dokładnie został wydzielony jeden, wybrany składnik w stosunku do innych. Nie pozwalają one jednak określić skuteczności procesu łącznie – ze względu na wyselekcjonowanie wszystkich interesujących składników. Autor niniejszego artykułu proponuje zastosowanie do takich celów, oceny stopnia segregacji. Segregacja to samorzutne koncentrowanie się ziarn niejednorodnego materiału uziarnionego, wyróżniających się określonymi wartościami pewnych cech, w wyodrębnionych częściach obszaru zajętego przez ten materiał. Segregacja jest zjawiskiem wybitnie niepożądanym w przypadku materiału przeznaczonego do dalszego przetwarzania lub sprzedaży. Można przyjąć, że segregacja jest zjawiskiem przeciwnym w stosunku do uśredniania. Pod względem formalnym wszystkie procesy rozdzielcze występujące w technologiach mineralnych, są identyczne z segregacją, tyle tylko, że są wywoływane w sposób celowy i kontrolowany. Pozwala to zastosować do oceny ich dokładności stopień segregacji. Metoda jest oparta na analizie parametrów rozkładu dowolnych, mierzalnych cech materiału w zajętej przestrzeni. Ocenie może podlegać jednocześnie dowolna liczba cech.

WPROWADZENIE

Kopalinę wydobytą ze złóż, a także w wielu przypadkach produkty wstępnych etapów ich utylizacji, nie posiadają właściwości umożliwiających ich bezpośrednie wykorzystanie do rozmaitych celów. Wymagają one poddawania procedurom technologicznym nadającym im pożądane cechy. Te procedury stanowią wstępną fazę utylizacji kopalin i obejmują jej etap określany jako przeróbka kopalin. Analogiczna

*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Górniczy, Zakład Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

wstępna faza musi rozpoczynać także utylizację wszelkich surowców wtórnych, powstających przede wszystkim z odpadów różnych etapów utylizacji materiałów pierwotnych. Wszelkie operacje technologiczne realizowane w celu nadania surowcom kopalnym niezbędnych cech użytkowych, a także procesy technologiczne będące zespołami operacji jednostkowych, wymagają kontroli skuteczności technologicznej. Z oczywistych względów kontroli wymaga także jakość produktów tych procesów. Jakość produktów określa się w zasadzie jednoznacznie, oznaczając ich wybrane charakterystyki i oceniając zgodność wartości tych ostatnich z wymaganiami odbiorców. Skuteczność technologiczna operacji i procesów jest natomiast pojęciem bardziej złożonym. Formalnie określa się ją na podstawie porównania osiągniętych wyników z wynikami teoretycznie możliwymi lub – w praktyce częściej – zakładanymi. Praktyczne określanie takich wyników i ich interpretacja zależą jednak od szeregu warunków i założeń szczegółowych. Wynikiem wielkiej różnorodności takich założeń, określanych stosownie do ściśle określonych celów prowadzenia danego procesu, jest – znany z literatury i praktyki – bardzo liczny zespół metod szacowania owej skuteczności i jej przedstawiania ilościowego (Barskij i Plaksin, 1967; Barskij i Rubinstein, 1970; Sztaba, 1970 a). Wyodrębnia się szereg grup takich metod, różniących się pomiędzy sobą założeniami podstawowymi. Ze względu na możliwości doskonalenia procesów technologicznych zarówno w kierunku podwyższania jakości produktów, jak i zwiększania stopnia wykorzystania kopaliny – nadawy procesów utylizacyjnych – za najważniejszą podstawę oceny skuteczności konkretnego procesu należałoby uznać osiąganą w nim dokładność rozdziału materiału nadawy na produkty (zwłaszcza koncentraty zawierające poszczególne składniki tej nadawy), wyodrębniane stosownie do założeń użytkowych. Dokładność tę należy traktować relatywnie: największe znaczenie ma ona w odniesieniu do najcenniejszych składników wejściowego surowca mineralnego – kopaliny. Niemniej, ocena procesu z punktu widzenia stopnia wyodrębnienia wszystkich znaczących gospodarczo składników – kompleksowego wykorzystania surowca (Sztaba, 1970 b) – wymaga zastosowania metod pozwalających na uwzględnianie jako danych wejściowych nie tylko jakości oddzielnych produktów, lecz też rozkładu składników surowca pomiędzy te produkty. Istnieją sposoby – np. rzadko stosowane obliczanie wskaźników selekcji (Stępiński, 1964) – pozwalające ocenić, na ile dokładnie został wydzielony jeden, wybrany składnik w stosunku do innych, np. szczególnie niepożądanych w późniejszych etapach przetwarzania produktu (w procesach metalurgicznych, technologii chemicznej, produkcji energii w elektrowniach cieplnych itp.). Nie pozwalają one jednak ocenić skuteczności procesu łącznie – ze względu na wyselekcjonowanie wszystkich interesujących składników. W niniejszym opracowaniu autor proponuje zastosowanie do takich celów, metody oceny stopnia segregacji (Sztaba, 1993). W opracowaniu podaje się podstawy oceny stopnia segregacji oraz zasady jego stosowania do omówionych celów.

SEGREGACJA

Segregacja polega na samorzutnym koncentrowaniu się ziarn niejednorodnego materiału uziarnionego wyróżniających się określonymi wartościami pewnych cech fizycznych – masy i warunkujących ją: wielkości i gęstości, kształtu, rzadziej innych – w wyodrębnionych częściach obszaru zajętego przez ten materiał (zbiornika, zwał, strumienia transportowego itp.). Takim materiałem jest każdy stały surowiec naturalny, w szczególności mineralny. Zwłaszcza w stanie nieprzetworzonym – surowym

– niejednorodność właściwości sprzyjających segregacji może być bardzo znaczna. Segregacja jest zjawiskiem wybitnie niepożądanym w przypadku materiału przeznaczonego do przetwarzania, ale także do sprzedaży – zmniejsza ona jednorodność jego właściwości.

Segregacja jest zjawiskiem powszechnym, towarzyszącym wszelkim procedurom w jakich przerabia się – przetwarza, transportuje, składa itp. – niejednorodny materiał uziarniony. Z podanych już powodów występuje ona w szczególności w procesach technologicznych (przetwarzanie) i transportowych (przenoszenie i składowanie) surowców mineralnych. Warunki występowania segregacji i stopień jaki osiąga, są już dość ściśle opisane jakościowo (Sztaba, 1963). Nie można tego jeszcze powiedzieć o opisie ilościowym – modelu matematycznym segregacji. Jej występowanie jest jednym z głównych czynników utrudniających uśrednianie materiału. Można powiedzieć, że segregacja jest procesem przeciwnym w stosunku do uśredniania. Uśrednianie jako operacja technologiczna (możliwa do częściowej realizacji także w toku niektórych operacji transportowych) odgrywa ważną rolę w przygotowywaniu nadaw procesów technologicznych przeróbki surowców mineralnych oraz zapewnianiu stałości właściwości ich produktów rynkowych. Stąd duża uwaga z jaką traktuje się ten proces i liczne, poświęcone mu opracowania (Stręk, 1991; Strzelecki i in., 1996; etc). Segregację wspomina się w niektórych takich opracowaniach w zasadzie tylko jako jedno z uwarunkowań operacji uśredniania. Tylko nieliczne opracowania i prace badawcze dotyczą ściśle segregacji (Nowak, 1990; Sztaba i in., 1986-1990; Sztaba, 1993). Wypada jeszcze zauważyć, że opracowania dotyczące uśredniania można dość wyraźnie podzielić na rozpatrujące stronę teoretyczną procesu (np. Strzelecki i in., 1996) i na eksponujące w większym stopniu problemy praktyczne (np. Stręk, 1991). Charakterystyczne, że o praktycznych możliwościach oceny stopnia uśrednienia traktują przede wszystkim owe opracowania „praktyczne”. Autorowi niniejszego opracowania nie są natomiast znane propozycje oceny stopnia segregacji.

Na tle przytoczonych informacji ogólnych łatwo zauważyć, że pod względem formalnym wszystkie procesy rozdzielcze występujące w technologiach mineralnych, począwszy od przeróbki kopaliny, są identyczne z segregacją. W przeciwieństwie do segregacji naturalnej – samorzutnej – tu jest ona wywoływana w sposób celowy

i kontrolowany. Owa identyczność pozwala zaproponować do oceny ich skuteczności metodę oceny stopnia segregacji.

OCENA ILOŚCIOWA STOPNIA SEGREGACJI

Metoda oceny stopnia segregacji zaproponowana przez autora (Sztaba, 1993) jest oparta na analizie parametrów rozkładu dowolnych, mierzalnych cech materiału w zajęтым przezeń obszarze. W wyniku obszernych rozważań na temat wyboru sposobu oceny stopnia segregacji (S) i – zgodnie z poprzednimi uwagami o jej związku z uśrednianiem – stopnia uśrednienia (H), jako najprostszą możliwość pozwalającą ocenić obie te wielkości w odniesieniu do wybranej cechy (a) materiału, przyjęto

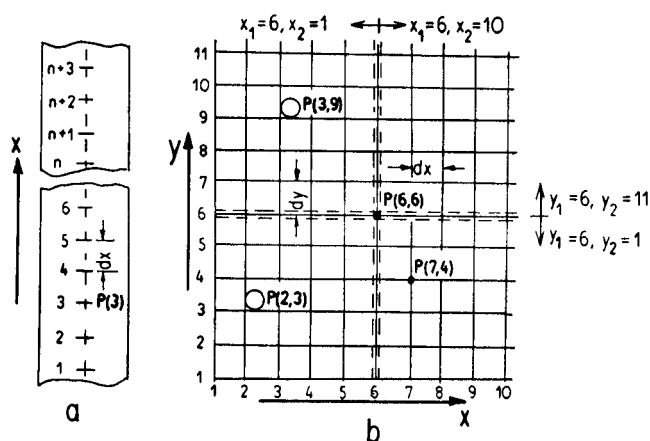
$$S = \frac{I}{H} = \frac{\sigma}{\sigma'} \quad (1)$$

gdzie: σ – odchylenie standardowe wybranej cechy a w badanym obszarze zajęтым przez dany materiał, σ' – maksymalna wartość odchylenia σ występująca wówczas, gdy wybrany składnik (cecha) jest skoncentrowany w całości w pewnym podobszarze obszaru zajętego przez materiał – w ogólności: gdy materiał jest idealnie rozsegregowany na dające się wyróżnić składniki

Można zauważyć, że zawsze będzie zachodziła relacja: $\sigma \leq \sigma'$. Wynika stąd, że wartość stopnia segregacji $S \leq 1$, natomiast $H \geq 1$ i w miarę wzrostu stopnia uśrednienia $H \rightarrow \infty$. Zaproponowany sposób oceny będzie więc w przypadku uśredniania odpowiadał coraz to większym trudnościom – w tym rosnącym wydatkom energii – występującym przy prowadzeniu bardzo dokładnego uśredniania. Jest więc adekwatny do rzeczywistych warunków prowadzenia tej operacji, jednak wychodzi poza zakres najchętniej stosowanych wartości podobnych ocen, dla których najczęściej przyjmuje się granice zmienności: 0 – brak sukcesu ocenianej operacji (nie występowanie zjawiska) i 1 (100%) – pełny sukces. Takie własności ma natomiast wskaźnik określony wzorem (1) w stosunku do segregacji. Do obliczenia wartości σ' potrzebne są charakteryzujące materiał ze względu na cechę a , jej wartości: minimalna – a_{\min} , maksymalna – a_{\max} i przeciętna w całym materiale – a_m . Dwie pierwsze wartości ocenia się na podstawie ogólnej charakterystyki materiału i badanej cechy. Jeżeli np. cechą tą jest zawartość wybranej klasy ziarnowej, to jej zawartość maksymalna (ziarna należące do tej klasy) wynosi 100%, a minimalna (ziarna nie należące do tej klasy) – 0%. Zawartość średnią otrzymuje się z analizy granulometrycznej. W przypadku rudy metalu, wartość minimalna to zawartość metalu w czystych ziarnach skały płonnej (zwykle śladowa – tzw. wartość tła), maksymalna – w czystych ziarnach minerału kruszcowego, a średnią otrzymuje się z analizy chemicznej reprezentatywnej próbki całego materiału. Wartość σ' oblicza się ze wzoru:

$$\sigma^2 = \frac{(a_{\max} - a_m)(a_m - a_{\min})^2 + (a_m - a_{\min})(a_{\max} - a_m)^2}{a_{\max} - a_{\min}} \quad (2)$$

Wartości występujące we wzorze (2) zależą wyłącznie od własności materiału. Aby otrzymać drugą występującą we wzorze (1) wartość – σ – zależną również od konfiguracji układu ziarn o różnych wartościach cechy a w badanym obszarze, należy przeprowadzić odpowiednie próbkowanie materiału w tym obszarze. Rysunek 1. przedstawia przykładowe układy punktów próbkowania w obszarach: a – jednowymiarowym (np. materiał na przenośniku) i b – dwuwymiarowym (np. materiał na powierzchni składowiska^{*}).



Rys. 1. Przykłady struktury pola próbkowania do badania stopnia segregacji w obszarze:

a – jednowymiarowym, b – dwuwymiarowym; według: Sztaba, 1993

Fig. 1. Examples of the structure of the sampling field of the examination of the segregation degree in:
 a – one-dimensional area, b – two-dimensional area; according to Sztaba, 1993

Punkty próbkowania ułożone są w oczkach regularnej siatki współrzędnych x, y, \dots o kroku odpowiednio dx, dy, \dots (przykłady współrzędnych punktów pokazano na rys.1) i są identyfikowane przez wartości tych współrzędnych. Przy założeniu losowego układu ziarn na powierzchni badanych nagromadzeń – o dużej ścisłości dla wszelkich naturalnych, usypywanych przypadkowo materiałów uziarnionych o nieregularnych lecz izometrycznych kształtach ziarn – próbkowanie według regularnej siatki zapewnia losowość pobierania próbek. Dodatkowo warunki dotyczą techniki pobierania próbek, zapewniającej ich reprezentatywność, a także wzajemną współmierność mas próbek

^{*} Efektywne wykonanie niezbędnego opróbkowania w obszarze trójwymiarowym – np. w całej pojemności zbiornika – nie jest wykonalne w aktualnych realiach technicznych; teoretycznie sposób postępowania jest taki sam jak w obszarach o mniejszej liczbie wymiarów.

$(q(x,y))$ pobieranych w poszczególnych punktach ($q(x,y) = \text{const}$). Wyniki badania próbek pobranych we wszystkich punktach siatki (w liczbie N – zwykle dużej) – wartości wybranej cechy: $a(x,y)$, służą do obliczenia – w znany sposób – jej wartości przeciętnej (a_m) i odchylenia standardowego (σ)

$$a_m = \frac{\sum_{j=1}^N a(x,y)_j}{N}, \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (a(x,y)_j - a_m)^2}{N}} \quad (3)$$

gdzie $j = 1, 2, 3, \dots, N$ - numeracja kolejna punktów próbkowania o współrzędnych (x,y) .

Regularny układ punktów próbkowania ułatwia także badanie zjawiska segregacji. Wynik obliczenia wskaźnika S według wzoru (1) nie wystarcza bowiem do stwierdzenia, czy w badanym obszarze występuje tendencja regularnych zmian własności materiału, będąca – poza ogólną niejednorodnością materiału ocenianą przez wartość wskaźnika S – podstawowym atrybutem segregacji. Tendencję tę ujawnia badanie gradientu wybranej cechy materiału w danym obszarze. Do tego celu służy zespół danych: wartości a owej cechy w poszczególnych punktach siatki próbkowania, o współrzędnych (x,y) – patrz rys.1. Składowe wektora gradientu: równoległej do osi x – $g_x(x,y)$ i równoległej do osi y – $g_y(x,y)$, oblicza się z wzorów:

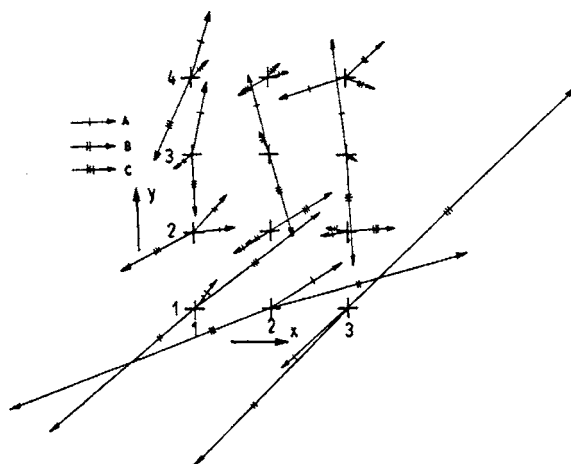
$$g_x(x,y) = \frac{a(x+1,y) - a(x,y)}{dx}, \quad g_y(x,y) = \frac{a(x,y+1) - a(x,y)}{dy} \quad (4)$$

a stąd długość wektora gradientu (wartość gradientu) – d_g – o początku w punkcie (x,y) :

$$d_g(x,y) = \sqrt{g_x^2(x,y) + g_y^2(x,y)} \quad (5)$$

i jego kierunek (kąt nachylenia do osi x) – k_g – określający również kierunek segregacji:

$$k_g(x,y) = \arctg \frac{g_y(x,y)}{g_x(x,y)}$$



Rys.2. Rozkład gradientów zawartości trzech składników (A, B, C) w dwuwymiarowym polu próbkowania (fragment); według: Sztaba, 1993
 Fig. 2. Distribution of gradients of the content of three factors (A, B, C) in the two-dimensional field of sampling (a fragment); according to Sztaba, 1993

Rozważanie szczegółów próbkowania i obliczania wartości omawianych wielkości nie wchodzi w zakres niniejszego opracowania (patrz: Sztaba, 1993). Podstawowe zastosowania metody oceny segregacji do tytułowej oceny efektywności procesów przeróbki, nie wymagają bowiem potwierdzenia występowania segregacji w ścisłym sensie. Wykorzystuje się jedynie ogólną ocenę jej stopnia, otrzymywaną za pomocą wzoru (1). Wartości $a(x,y)$ otrzymane z próbkowania służą w takim przypadku jedynie do obliczania wartości a_m i s według wzorów (3).

Rysunek 2. przedstawia przykładowo graficzny obraz fragmentu powierzchni nagromadzenia pewnego materiału rzeczywistego, dla którego dokonywano oceny stanu segregacji ze względu na trzy różne składniki (w tym przypadku klasy ziarnowe): A, B, C. Można zauważyć, że segregacja ze względu na zróżnicowane składniki (cechy, własności), nie musi występować w taki sam sposób. Jest to dość oczywiste np. w przypadku klas ziarnowych (drobne i grube) i wynika z ogólnych warunków występowania segregacji (Sztaba, 1993).

Ocenie może podlegać jednocześnie dowolna liczba cech – np. zawartości składników – odpowiadających pewnym dość ogólnym warunkom, z reguły spełnianym przez charakterystyki surowców pochodzenia mineralnego. W przypadku kilku cech ocenianych łącznie, użycie hierarchizujących je współczynników o własnościach wag, pozwala na uzyskanie wspomnianej relatywności traktowania różnych cech materiału – np. różnych składników. Modyfikacja metody daje możliwość dokonywania względnej oceny jakości otrzymywanych produktów, co pozwala oceniać tę jakość jako część zadania oceny dokładności rozdziału osiągniętej w danym procesie.

Dysponując wartościami σ i σ' obliczonymi dla całej grupy wzajemnie addytywnych cech danego materiału (np. zawartości wzajemnie wyłączających się składników): $a_i - i = 1, 2, 3, \dots, n$, można ocenić łączną wartość wskaźnika S : \bar{S} , dla całej tej grupy cech. Przypisując poszczególnym cechom z badanej grupy wspomniane już wagi hierarchizujące – w_i – np. średnie zawartości i -tych składników w materiale, oblicza się:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad \sigma'^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma_i'^2}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad \bar{S} = \dots = \frac{\sigma^2}{\sigma'^2} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i \sigma_i'^2}} \quad (7)$$

Tak określoną grupową wartość wskaźnika stopnia segregacji – \bar{S} – proponuje się użyć do oceny efektywności procesów rozdzielczych.

PROCES ROZDZIELCZY JAKO SEGREGACJA KONTROLOWANA

Pod pojęciem operacji (procesów) rozdzielczych rozumie się procedury technologiczne, których celem jest osiągnięcie rozdziału nadawy (materiału wejściowego) na co najmniej dwa produkty różniące się między sobą pod względem wybranej cechy (np. zawartości składników, własności fizycznych itp.). W przypadku różnicowania w produktach zawartości składników zwykle zakłada się, że poszczególne z nich

– posiadające własności użytkowe – powinny zostać selektywnie skoncentrowane we właściwych dla nich produktach. Takie określenie dotyczy najważniejszych operacji głównych przeróbki kopaliny*. Operacje te to z reguły: wzbogacanie, gdy ich celem jest skupienie wybranego składnika (składników) nadawy we właściwym dla niego koncentracie, lub klasyfikacja, gdy analogiczny cel dotyczy klas ziarnowych. Jak już wspomniano, wszelkie operacje i procesy rozdzielcze występujące w przeróbce kopaliny i w innych gałęziach technologii, mają cechy segregacji, tyle tylko, że w odróżnieniu od niepożądanego segregacji naturalnej – występującej samorzutnie – przebiegają w sposób celowy – wymuszony i kontrolowany. Zastosowanie do oceny procesów rozdzielczych omawianego tu stopnia segregacji wymaga umownego przyjęcia, że produkty takiego procesu są wyodrębnionymi – wzajemnie rozłącznymi – częściami obszaru zajętego przez materiał. Ewentualna segregacja występująca wewnątrz każdej z takich części nie ma tu żadnego znaczenia, co pozwala uznać je za

* Operacje główne decydują o realizacji podstawowego celu procesu przeróbki w odróżnieniu od operacji przygotowawczych, które umożliwiają przeprowadzenie operacji głównych (np. wstępne lub międzyoperacyjne rozdrabnianie materiału) oraz uzupełniających, nadających produktom procesu pożądane, dodatkowe cechy drugorzędne (np. odwadnianie produktów końcowych).

wewnętrznie jednorodne i opisywać wyłącznie właściwymi dla nich wartościami przeciętnymi wybranych cech oraz kwantyfikatorami ilościowymi (masami, wychodami).

Przy takim założeniu należy tylko wybrać podlegające ocenie cechy materiału rozdzielanego (o wartościach a_i) i określić ich wartości średnie dla poszczególnych k -tych produktów procesu (a_{ki}) – $k = 1, 2, 3, \dots, m$. Tak jako cechy (składniki), jak i jako produkty można przyjmować bądź oddzielnie poszczególne składniki materiału i produkty procesu, bądź ich grupy (jeżeli np. ocenia się złożony proces, w którym powstaje kilka koncentratów – grawitacyjny, flotacyjny itp. – jednego i tego samego składnika, które tworzą łączny koncentrat końcowy). Należy podkreślić, że racjonalnej oceny procesu rozdzielczego można dokonać jedynie pod warunkiem przyjęcia za cechy materiału poddawane analizie takie jego składniki, jakie rzeczywiście podlegają rozdzielaniu. W przypadku rud metali będą to więc nie same metale, lecz zawierające je minerały kruszcowe. Obliczenia prowadzi się stosując wzory (1), (2) i (3) – dla każdego składnika oddzielnie oraz (7)

– łącznie dla wszystkich produktów, przy czym występujące w nich wielkości interpretuje się następująco: $a(x,y) = a_{ki}$ – średnie zawartości i -tego składnika w k -tym produkcie, $a_m = a_i$ – średnia zawartość i -tego składnika w nadawie procesu, $w_i = w_k$ – wychód k -tego produktu, $S = E_i$ – wskaźnik skuteczności procesu ze względu na cechę i . W związku z tym wzory (1), (2), (3) i (7) przechodzą w postaci (według kolejności stosowania)

$$\sigma_{i'} = \sqrt{\frac{(a_{\max} - a_i)(a_i - a_{\min})^2 + (a_i - a_{\min})(a_{\max} - a_i)^2}{a_{\max} - a_{\min}}}, \quad E_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{i'}} \quad (8)$$

Tabela 1. Bilans metali w produktach zakładu przemysłowego w dwóch okresach czasu według: Stepiński, 1964

Table 1. The balance of metals in the products of an industrial plant in two periods of time according to Stepiński, 1964

k	Produkt	Zawartość a_i , %							
		Wychód w_i , %	Zn	ZnS	Pb	PbS	Fe	FeS ₂	Ska ³ a
		i	–	1	–	2	–	3	4
Okres I									
–	Nadawa	100,00	17,96	26,73	4,33	4,99	13,78	29,51	38,77
1	Koncentrat cynku	25,00	58,00	88,54	1,00	1,18	3,00	6,59	3,69
2	Koncentrat ołowiu	5,00	3,00	4,50	71,00	82,58	5,00	10,80	2,12
3	Koncentrat żelaza	20,00	5,00	7,31	1,00	1,13	40,00	84,19	7,37
4	Odpady	50,00	4,00	5,82	0,60	0,68	10,00	20,96	72,54
Okres II									
–	Nadawa	100,00	15,01	22,80	3,64	4,20	17,19	36,80	36,20

1	Koncentrat cynku	20,00	58,00	88,54	1,00	1,18	3,00	6,59	3,69
2	Koncentrat ołowiu	4,00	3,00	4,50	71,00	82,58	5,00	10,80	2,12
3	Koncentrat żelaza	30,00	5,00	7,31	1,00	1,13	40,00	84,19	7,37
4	Odpady	46,00	4,00	5,92	0,60	0,69	10,00	21,29	72,10

Tabela 2. Wyniki obliczeń wskaźników segregacji dla danych z tabeli 1
Table 2. The results of calculations of segregation indexes for the data of Table 1

		Okres I				Okres II			
		a_i , %	s_i , %	s'_i , %	E_i	a_i , %	s_i , %	s'_i , %	E_i
1	ZnS	26,73	35,69	44,26	0,8064	22,80	32,88	41,95	0,7838
2	PbS	4,99	17,18	21,77	0,7892	4,20	16,00	20,06	0,7976
3	FeS ₂	29,51	27,99	45,61	0,6137	36,80	31,53	48,23	0,6537
4	Skala	38,77	33,80	48,72	0,6938	36,20	33,17	48,06	0,6902
E	–	0,7070				0,7046			

W przypadku określania skuteczności procesu ze względu na całą grupę cech (i), stosuje się odpowiednio wzór (7). Dodatkowo należy zauważyć, że obliczone w opisany sposób wartości wskaźnika E (S) bezpośrednio pozwalają na ocenę zbliżenia osiągniętego stopnia rozdzielania do rozdzielania idealnego. Nie uwzględniają natomiast ani możliwości technologicznych i technicznych, ani zasadności ekonomicznej dążenia do takiego stanu idealnego. Są one pewną miarą, której odosobnione wartości mogą być mniej przydatne w warunkach przemysłowych. Natomiast nie ulegają wątpliwości ich walory jako ocen porównawczych, przy wyborze najkorzystniejszych warunków procesu, ocenie osiągniętego postępu w jego prowadzeniu, porównywaniu wzbogacalności różnych odmian podobnej kopaliny itp. Jeśli natomiast określić dla danej kopaliny stopień w_i Sk³adnik optymalny ze względu na zbliżenie do idealnego, to wówczas i pojedyncze wartości E oceny procesu mogą mieć znaczenie w warunkach przemysłowych. Odnosi się je wtedy nie do wartości idealnej $E = 1$, lecz do owej optymalnej $E < 1$.

Jako przykład podaje się obliczenie wskaźnika segregacji dla procesów wzbogacania flotacyjnego rudy cynkowo-ołowiowo-żelazowej, z której przed mieleniem wydzielono grawitacyjnie część odpadów. Dane wyjściowe dla dwóch wybranych okresów pracy zakładu podano w tabeli 1. Przyjęto, że cała ilość wydzielanych metali jest zawarta w ich podstawowych minerałach: cynku w sfalerycie – ZnS, o teoretycznej zawartości 67,2% Zn, ołowiu w galenie – PbS, 86,7% Pb, żelaza w pirycie (łącznie z markazytem) – FeS₂, 46,7% Fe. Te minerały wydziela się do odpowiednich koncentratów. Pozostałe minerały (głównie dolomit), nie zawierające metali i wydzielane do odpadów, określono łącznie jako „skala”. Przy drobnym uziarnieniu nadawy flotacyjnej, występują w znaczących ilościach czyste ziarna poszczególnych minerałów, całkowicie pozbawione tym samym innych rozdzielanych składników. Upoważnia to do przyjęcia dla wszystkich wydzielanych składników

wartości granicznych, potrzebnych do obliczenia wartości σ_i : $a_{\max} = 100\%$ oraz $a_{\min} = 0\%$.

Wyniki obliczeń – przejściowe: σ_i , σ_i i E_i oraz końcowe: E – dla obydwu okresów zestawiono w tabeli 2. Można ocenić, że mimo pewnych – nieznacznych – wahań w jakości przerabianej rudy, zakład pracował stabilnie. Można również ocenić (porównanie poszczególnych wartości E_i), że przeciętnie najbardziej skutecznie rozdzielane są minerały cynkonośne, najmniej – żelazonośne. W razie potrzeby można to spostrzeżenie wykorzystać jako uzasadnienie i ukierunkowanie prac nad doskonaleniem technologii wzbogacania danej rudy.

Uwaga końcowa

Omówiony w niniejszym opracowaniu sposób oceny stopnia segregacji materiału uziarnionego może być użyty do oceny stopnia (efektywności) wszystkich zjawisk – jak segregacja – i działań – jak operacje i procesy rozdzielcze przeróbki kopalin i innych gałęzi technologii – w których występuje przestrzenne różnicowanie rozkładu mierzalnych cech danego materiału.

LITERATURA

- BARSKIJ, L., A., PLAKSIN, I.N., 1967, *Kryteria optymalizacji procesów rozdzielczych* (w języku rosyjskim), Moskwa, Nauka.
- BARSKIJ, L.A., RUBINSTEIN, J.B., 1970, *Metody cybernetyczne w przeróbce kopalin użytecznych* (w języku rosyjskim), Moskwa, Nedra.
- NOWAK, K., 1990, *Analiza wpływu wybranych charakterystyk materiału i sposobu usypywania na jego segregację*, Praca dyplomowa, AGH, Kraków.
- STĘPIŃSKI, W., 1964, *Wzbogacanie grawitacyjne*, PWN Łódź–Warszawa–Kraków.
- STRĘK, F., 1991, *Mieszanie i mieszalniki*, WNT Warszawa.
- STRZELECKI, T. (red.) i in., 1996, *Mechanika ośrodków niejednorodnych – Teoria homogenizacji*, Wrocław, DWE.
- SZTABA, K., 1970 a, *Metody określania skuteczności technologicznej procesu klasyfikacji*, Biuletyn Zagadnień Postępu Technicznego i Ekonomiki Górnictwa, Wydawnictwo ZG SITG Katowice 59–66.
- SZTABA, K., 1970 b, *Problemy kompleksowej utylizacji surowców mineralnych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 5, Wrocław 83–91.
- SZTABA, K. i in., 1986–1990, *Badania nad uśrednianiem materiałów uziarnionych* [w:] Sprawozdania z prac badawczych w CPBP nr 03.07.05.09, Biblioteka ZPKOŚiUO AGH Kraków.
- SZTABA, K., 1993, *Segregation of grained material – conditions and possibilities of evaluation*, Proceedings of the XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney 505–509.

Opracowanie wykonano w związku z realizacją w roku 1996, zadań statutowych Zakładu Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów – Wydział Górniczy AGH w Krakowie, finansowanych ze środków Komitetu Badań Naukowych – umowa nr 11.100.601.

Niniejsze opracowanie pod tytułem: *Segregation degree as a base of evaluation of technological efficiency of mineral processing processes and of the quality of its products* zostało przyjęte do

przedstawienia na IV International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, które odbędzie się w Santiago (Chile) w dniach od 3 do 15 maja 1998 r.

Sztaba K. S., Segregation degree as a base of evaluation of technological efficiency of mineral processing processes and of the quality of its products. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 57–68 (in Polish)

Operations and technological processes of mineral processing require the control of its technological efficiency. The quality of the products of these processes, determined usually according to their selected characteristics, has to be controlled. The technological efficiency of operations and processes is a very complex notion. Most often it is determined on the basis of comparison of the obtained process results with the theoretically possible or assumed results. Yet a practical execution of such a comparison and interpretation of its results depend on numerous detailed assumptions. The assumptions of the complex utilization of the primary raw material justify the assumption of the precision of distribution of the feed material into respective products to be one of the most important grounds of evaluation of the process efficiency. There are methods which contribute to evaluating how precisely one selected component was selected out of others. They, however, do not determine the efficiency of the process jointly, due to the fact of selecting of all interesting components. The author proposes the evaluation of segregation degree to be applied for such purposes. Segregation is a spontaneous concentration of grains of heterogeneous material in certain parts of the area occupied by the material and the grains are differentiated by certain features. Segregation is a disadvantageous phenomenon in case of the material to be processed or sold. It can be assumed that segregation is a phenomenon contrary to blending. From the formal point of view, all the separation processes occurring in mineral technologies are identical to segregation but they are evoked in a purposeful and controlled way. This contributes to the possibility of applying the segregation degree for evaluating their precision. The method is based upon the analysis of parameters distribution of any measurable material features on the occupied area. Any number of features can be evaluated at the same time.

Dušica VUČINIĆ*, Svetlana POPOV*, Rudolf TOMANEC*, Predrag LAZIĆ*

ETHYLXANTHATE ADSORPTION AND KINETICS OF ADSORPTION ON LEAD MODIFIED GALENA AND SPHALERITE UNDER FLOTATION CONDITIONS

The effect of lead ions on the galena and sphalerite surface properties, ethylxanthate adsorption and kinetics of ethylxanthate adsorption in alkaline medium were studied for the possible use of recycled flotation water. The flotation tests and the zeta-potential measurements were carried out and correlated with the results of the infrared attenuated total reflection spectrophotometry (ATR-IR) and UV data. Lead adsorbed on the galena or sphalerite surface as $\text{Pb}(\text{OH})^+$ and less as Pb^{2+} reduces the collectorless galena floatability from pH 7 to 9.5, but has a strong activating effect on natural sphalerite floatability (in pH range 7.6–10.5). After collection of Pb-modified minerals with K-ethylxanthate both forms of lead ethylxanthate, monolayer Pb-EX (chemically adsorbed $(\text{EX})^-$), and multilayer, physically adsorbed $\text{Pb}(\text{EX})_2$, were detected on the mineral surfaces. Sphalerite floated nearly 100% in the examined pH range, but galena floated better only from pH 8 to 9.5 (85–95%). The main surface reaction in pH range 8–9.5 is probably the ion-exchange reaction $\text{M-Pb-OH} + (\text{EX})^- = \text{M-Pb-EX} + (\text{OH})^-$ (M – mineral), which contributes to the chemical adsorption of $(\text{EX})^-$ as monolayer -Pb-EX, on the surface of either of the mineral. The reaction between Pb-treated mineral and $(\text{EX})^-$ ion is the reaction of pseudo-first order (on Pb-modified galena – rate constant is $k = 0.711 \text{ min}^{-1}$; on Pb-modified sphalerite $k = 0.102 \text{ min}^{-1}$).

INTRODUCTION

With the view to avoiding additional impact on the environment and reducing the fresh water demand the interest has grown in the use of recycled industrial waste water in mineral processing. Recycled effluent from flotation plants, which contains various ions, is expected to have significant effects on the surface characteristics, floatability and selectivity of minerals.

Galena is known to float well with xanthates (Fuerstenau M.C., 1982; Poling and Leja, 1963; Woods, 1971) but the short-chain xanthate homologues have a low ability to collect sphalerite (Fuerstenau, D.W. 1982; Mielczarski, 1986). Some investigators have studied the copper-ion effect on xanthate adsorption on sphalerite (Finkelstein and Allison, 1976; Termes and Richardson, 1986; Popov and Vučinić, 1990; Vučinić

*Faculty of Mining and Geology, Department of Mineral Processing, 11000 Belgrade, Djušina 7, Yugoslavia.

and Popov, 1995a) and galena (Popov and Vučinić, 1989; Vučinić and Popov, 1995a). Also, the chemical effects of Pb(II) on flotation and surface characteristics of sphalerite (Popov et al., 1989; Vučinić and Popov, 1995b) or synthetic ZnS (Ralston and Healy, 1980; Ralston et al., 1980) and on galena (Vučinić, 1992) were reported earlier, but the mechanisms have not been completely understood.

The purpose of this work was to study the effect of lead dissolved in a solution on the surfaces of galena and sphalerite, ethylxanthate adsorption and kinetics of ethylxanthate adsorption on minerals in alkaline medium. As Pb(II) may be present in the pulp during Pb–Zn flotation as a dissolved mineral constituent, added reagent (Pb-acetate), or in the recycled flotation water, it is very important to know how lead reacts with mineral surfaces and whether it influences the Zn- or Pb-concentrate qualities. The changes taking place in the mineral surfaces were identified by infrared attenuated total reflection spectrophotometry (ATR–IR), and correlated with UV data, flotation tests and zeta-potential measurements.

EXPERIMENTAL

Natural galena and sphalerite were manually selected and ground in an agate mortar. The fractions of $-147 + 74 \mu\text{m}$ for galena and $-208 + 104 \mu\text{m}$ for sphalerite were used in flotation tests. For ATR–IR and zeta-potential measurements the grinding time was a few hours to obtain very fine powder. The specific areas of minerals were determined on a Culter Counter Model D Industrial (galena $4.00 \text{ m}^2/\text{g}$, sphalerite $2.97 \text{ m}^2/\text{g}$). Mineral samples were stored in a vacuum desiccator.

Chemical analysis showed that galena contained Pb 85.6% and S 13.7%. The characterization of sphalerite is given in Table 1.

Table 1. Chemical analysis of sphalerite

wt %		ppm*						
Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Mn	Cr	Ni	Sn
53.12	13.01	250	85	1520	4670	10	13	10

*Spectrochemical analysis

The pH values were adjusted using HCl and NaOH. Pb-acetate and Pb-nitrate were added in order to introduce lead ions into the mineral suspensions. NaNO_3 was used to adjust ionic strength in zeta-potential measurements. All the reagents were of p.a. grade. Commercial-grade potassium-ethylxanthate (KEX) was purified by multiple recrystallization from acetone.

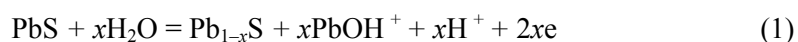
Flotation tests were conducted in a modified Hallimond tube. One gram of the mineral in 0.1 dm³ of the solution was conditioned at desired pH for three minutes after each reagent addition, then floated for three minutes at an air flow rate of 0.01 dm³ per minute.

Zeta-potential measurements were taken on a Riddick Zeta-meter, using microelectrophoretic technique. A mineral suspension was stirred for 3 min after each addition of the reagents, and then the electrophoretic mobility was detected.

Reflection infrared spectra were recorded using a Perkin Elmer infrared spectrophotometer (type 397) with a Perkin Elmer ATR-attachment. The mineral suspension (0.250 g of the mineral and 0.025 dm³ of distilled water with adjusted pH) was stirred with the selected reagent (Pb-acetate for 15 min., KEX for 15 min.). The solution of Pb-acetate was always decanted before KEX addition to prevent formation of precipitate in the bulk of the solution. After decantation of the KEX solution the sedimented mineral was placed in the germanium reflection element and IR spectra were recorded. The decanted collector solution was used in the UV analysis of the ethylxanthate concentration ($\lambda_{EX} = 301$ nm), by a Specord UV VIS spectrometer (Carl Zeiss Jena, G.D.R.). The amount of ethylxanthate abstracted was determined from the difference between initial (c_0) and final EX⁻ concentration (c_{EX}). The surface ethylxanthate coverage, θ , was calculated by taking into account a value of 0.288 nm² for the cross-sectional area of xanthate adsorbed on solid (Kakovsky, 1957). Kinetic studies of ethylxanthate adsorption were conducted on galena and sphalerite Pb-treated for 15 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

The collectorless floatabilities of galena and sphalerite in alkaline pH range are shown in figure 1, curve 1 and figure 2, curve 1, respectively. The flotation recovery of galena was high, about 70–80% (Fig. 1, curve 1). Many authors agree that the level of the surface oxidation of sulphide minerals determines the level of the surface hydrophobicity or hydrophilicity. Metal-deficient sulphide surfaces (Buckley and Woods, 1984a; Buckley and Woods, 1984b; Buckley et al., 1985;) and elemental sulphur (Gardner and Woods, 1979; Hayes and Ralston, 1988) are proposed as the hydrophobic surface species responsible for good natural floatability. As elemental sulphur is unstable in alkaline pH solution (Ralston et al., 1981), the natural hydrophobicity of galena may be explained by the formation of a lead-deficient, hydrophobic sulphur-rich localized environment, Pb_{1-x}S, during the anodic oxidation reaction at the surface, coupled with cathodic reduction of atmospheric oxygen (Buckley and Woods, 1984a; Buckley and Woods, 1984b; Buckley et al., 1985; Hayes and Ralston, 1988) :



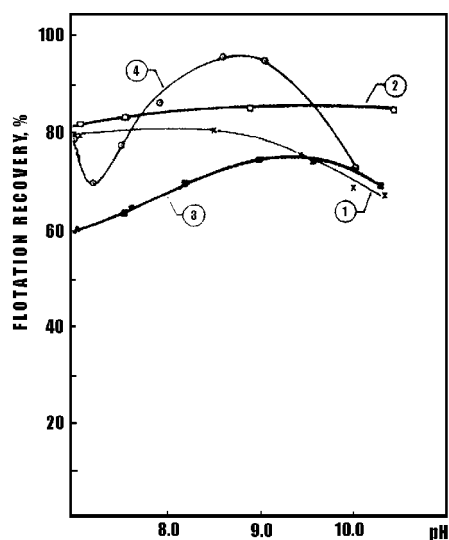


Fig. 1. Flotation recovery of galena as a function of pH, in presence of: 1) no reagents; 2) $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KEX; 3) $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb-acetate; 4) Pb-acetate and KEX

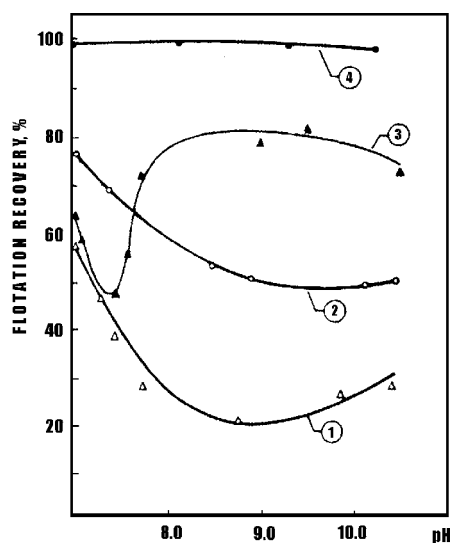
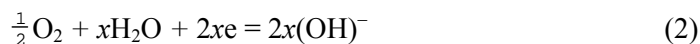
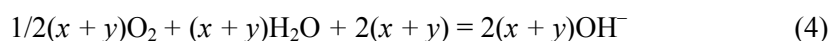
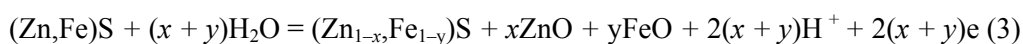


Fig. 2. Flotation recovery of sphalerite as a function of pH, in presence of: 1) no reagents; 2) $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KEX; 3) $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb-acetate; 4) Pb-acetate and KEX



However, the tested sphalerite had very poor natural floatability (Fig. 2, curve 1). Many investigators have noted that the oxidation process at the sphalerite surface is slow in air or an alkaline solution (Brion, 1980; Buckley et al., 1989). As the sphalerite used in this study contained about 13% Fe(II) in the crystal lattice and according to the mechanism of Buckley and Woods for ZnS (Buckley and Woods, 1984b), we presumed that the first stage of surface oxidation for our sample (Zn,Fe)S in natural or weakly alkaline solution, coupled with cathodic reduction of atmospheric oxygen, is the formation of hydrophobic zinc, iron-deficient sites and oxides:



Hydrophilic iron-oxygen and zinc-oxygen (or Zn and Fe hydroxides formed at high pH) are probably stronger bound in the electrical double layer of sphalerite, which may be the explanation for the obtained results of the low floatability (Fig. 2, curve 1). Also, hydrolysis of the surface metal-ions from the mineral lattice may result in the surface sites of $-\text{Pb}-\text{OH}$ on galena or $-\text{Zn}-\text{OH}$ and $-\text{Fe}-\text{OH}$ on sphalerite. It is

generally known that the hydrolysis of Zn(II) (Finkelstein and Allison, 1976; Ralston and Healy, 1980) and Fe(II) (Fuerstenau and Fuerstenau, 1982) in solution takes place at a lower pH than the hydrolysis of Pb(II) (Ralston and Healy, 1980; Fuerstenau and Palmer, 1976) and analogously, a higher surface concentration of $-\text{Zn}-\text{OH}$ and $-\text{Fe}-\text{OH}$ sites could be expected on sphalerite in a weakly alkaline medium than of $-\text{Pb}-\text{OH}$ on that of galena. Due to surface centres, $-\text{Zn}-\text{OH}$ and $-\text{Fe}-\text{OH}$ contribute more to the hydrophilicity of sphalerite than $-\text{Pb}-\text{OH}$ to galena. Also, the formation of surface sites ($-\text{MOH}$ and $-\text{S}-$ types) can be explained by hydrating mechanism for hydrous metal sulphide PbS and ZnS, proposed by Sun (1991). It has been deduced from the above considerations that at least four different surface centres on galena (Fig. 3a) and six on sphalerite can be formed (Fig. 3b).

The ethylxanthate anions $(\text{EX})^-$ present in the mineral suspension induced a rise in the floatability (hydrophobicity) of both minerals (Fig. 1, curve 2 and Fig. 2, curve 2).

Lead ions, added in the mineral suspension, led to smaller flotation recovery of galena from pH 7 to 9.5 (Fig. 1, curve 3), but sphalerite flotation was activated above pH 7.6 (Fig. 2, curve 3), compared with their natural floatability (Fig. 1, curve 1 and Fig. 2, curve 1).

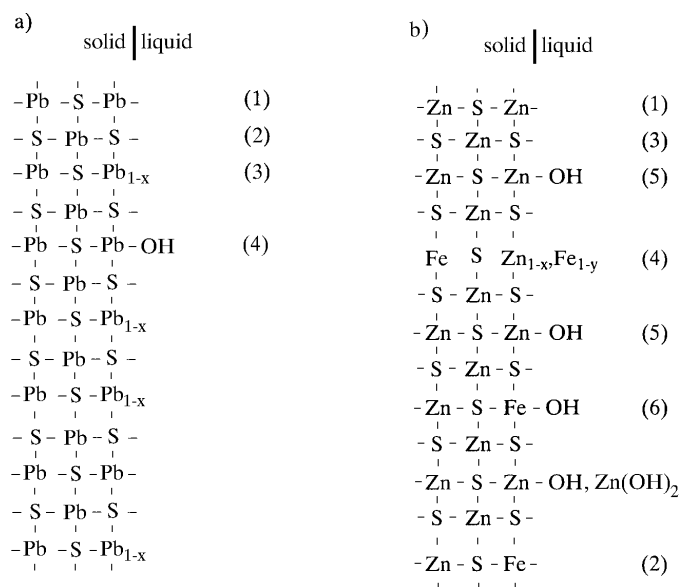


Fig. 3. Possible structure of the surface in an alkaline medium for:
a) galena; b) sphalerite

When KEX was used as a collector, the Pb-treated sphalerite floated nearly 100% (Fig. 2, curve 4). Under the same conditions, a better flotation recovery of Pb-treated galena was observed only in the pH range from 8.0 to 9.5 (85–95%, Fig. 1, curve 4).

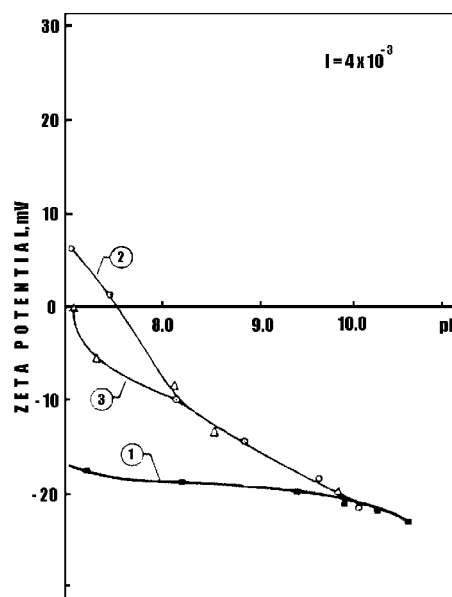
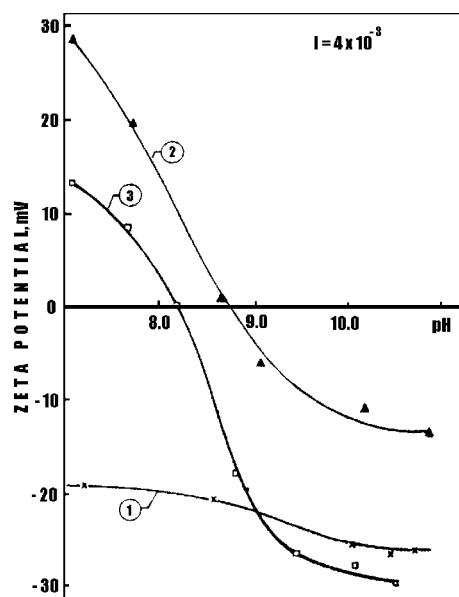


Fig. 4. Zeta-potential of galena as a function of pH in the presence of: 1) no reagents; 2) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb-nitrate; 3) Pb-nitrate and $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KEX

Fig. 5. Zeta-potential of sphalerite as a function of pH, in the presence of: 1) no reagents; 2) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb-nitrate; 3) Pb-nitrate and $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KEX

According to the distribution diagram for lead (Ralston and Healy, 1980; Fuerstenau and Palmer, 1976), in alkaline medium ($\text{pH} = 7\text{--}10$) the dominant lead species in the solution are monohydroxy complex ions $\text{Pb}(\text{OH})^+$ and less Pb^{2+} ions. The effect of Pb(II) on minerals can be explained by the chemical adsorption of lead cations, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ and less Pb^{2+} , which was also confirmed by zeta-potential data (Fig. 4, compare curves 1 and 2; Fig. 5, compare curves 1 and 2). Consequently, the adsorbed lead cations on sphalerite surface relatively reduce the amount of the surface zinc and iron oxides or hydroxides (reactions 3 and 4, Fig. 3b), so that the surface becomes relatively less hydrophilic and sphalerite floats better. In the flotation experiment (Fig. 2, curve 3) one observes an increase of the flotation recovery of Pb-treated sphalerite, corresponding to $\text{pH}_{\text{i.e.p.}} = 7.5$ (Fig. 5, curve 2). But $\text{Pb}(\text{OH})^+$ adsorbed on galena diminishes its natural floatability as hydrolyzed cations fill up the lead-deficient sites, Pb_{1-x}S (Fig. 3a, site 3), giving rise to hydrophilicity of the surface. The active surface sites for adsorption of lead cations in the Stern layer of the electrical double layer of minerals are metal-deficient centres, Pb_{1-x}S and $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}$ (reactions 1 and 3, Fig. 3a, site (3), Fig. 3b, site (4)) and the sulphide surface centres (Fig. 3a, site (2), Fig. 3b, site (3)). At pH 10 or more the floatability of treated minerals is like the natural galena floatability due to surface nucleation of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Ralston and Healy, 1980).

It follows from the above considerations that in the presence of Pb(II) several types of surface lead-centres on galena (Fig. 6a, sites 2', 2'', 3') and on sphalerite (Fig. 6b, sites 3', 3'', 4') can be formed in an alkaline medium.

Adsorbed lead species at mineral surfaces interact with ethylxanthate ions, $(EX)^-$, as substantiated by the flotation test results (Fig. 1, curve 4 and Fig. 2, curve 4), electrokinetic measurements (Fig. 4, curves 3 and Fig. 5, curve 3), ATR-IR records (Fig. 7) and UV data.

The obtained ATR-IR data confirm very weak ethylxanthate ion adsorption on unactivated sphalerite in alkaline medium (Fig. 7a, spectrum 1), because Zn- and Fe-ethylxanthate are soluble compounds (Kakovsky, 1957), and EX^- adsorption on sites (1) and (2) (Fig. 6b) or ion-exchange reaction $OH^- EX^-$ on site (5) or (6) are not thermodynamically favorable. However, Pb(II) causes a marked increase in the amount of surface adsorbed collector, so that characteristic bands of Pb-ethylxanthate are observed (Fig. 7a, spectra 2-4). With $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ Pb(II), only the monolayer, chemically adsorbed $-Pb-EX$ is formed (Fig. 7a, spectrum 2, 1198 cm^{-1}), for which

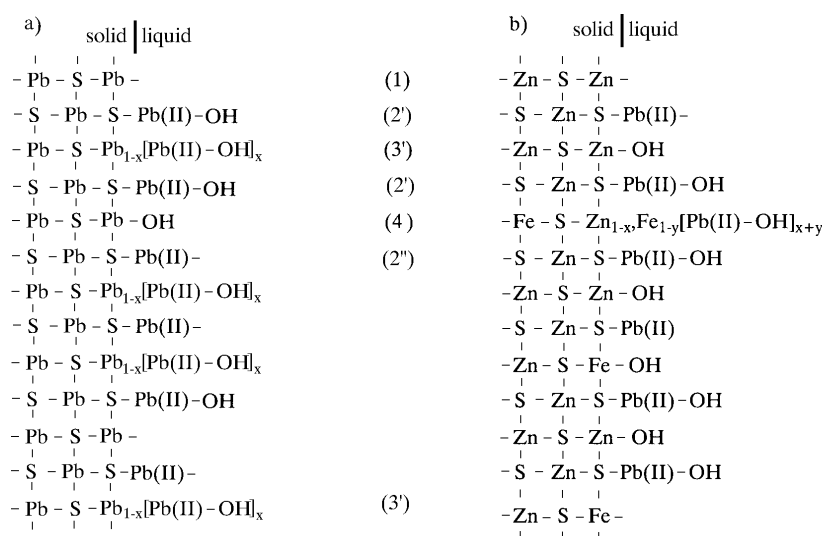


Fig. 6. Possible structure of the surface phase in the presence of dissolved Pb(II) in an alkaline medium of: (a) galena; (b) sphalerite

$-C-O-C-$ stretching vibration below 1200 cm^{-1} is characteristic of a 1:1 coordination between the surface metal-ion ($-Pb-$ from the mineral crystal lattice) and chemically adsorbed xanthate radical (Poling and Leja, 1963; Leja et al., 1963; Leppinen and Mielczarski, 1986; Mielczarski, 1986). The band intensity increased with the increasing lead ion concentration in the solution phase (Fig. 7a, spectra 3 and 4), providing an increase in the number of the surface lead sites for interaction with ethylxanthate. Also, the bands showed two maxima, 1190 and 1210 cm^{-1} , indicating the presence of monolayer, $-Pb-EX$ (1190 cm^{-1}), and multilayer, physically adsorbed,

stoichiometric $\text{Pb}(\text{EX})_2$ (band above 1200 cm^{-1}) (Poling and Leja, 1963; Leja et al., 1963; Leppinen and Mielczarski, 1986; Mielczarski, 1986).

On galena untreated by lead, multilayer form of Pb-ethylxanthate is observed as the main adsorption product (Fig. 7b, spectrum 1). Pb-modified galena ethylxanthate band showed an increase in the monolayer $(\text{EX})^-$ coverage of galena surface i.e. an amount of $-\text{Pb}-\text{EX}$ (Fig. 7b, spectra 2–4, 1190 cm^{-1}) This result confirms the chemical adsorption of $\text{Pb}(\text{OH})^+$ and Pb^{2+} and the increased number of lead sites for interaction with $(\text{EX})^-$ ions.

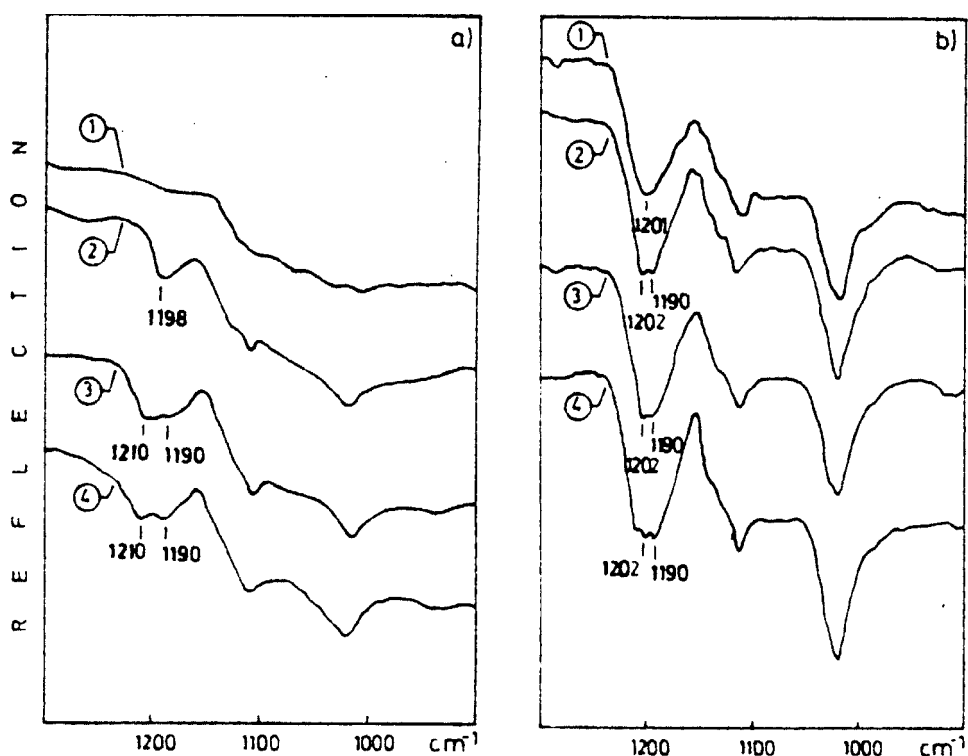


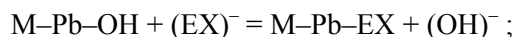
Fig. 7. IR reflection spectra of sphalerite (a) and galena (b) treated with:
 1) KEX; 2) $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{II})$, KEX; 3) $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{II})$, KEX; 4) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{II})$, KEX; ($t_{\text{pb}} = 15 \text{ min}$, $t_{\text{KEX}} = 15 \text{ min}$, $c_{0\text{KEX}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8-9$)

According to the obtained results, the surface reactions of mineral– $\text{Pb}(\text{II})$ – $(\text{EX})^-$ interactions for alkaline media probably are:

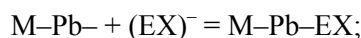
1. Chemical adsorption of $\text{Pb}(\text{OH})^+$ and in a lesser degree of Pb^{2+} ions and formation of $\text{M}-\text{Pb}-\text{OH}$ and $\text{M}-\text{Pb}-$ sites (M – galena or sphalerite), where $\text{Pb}(\text{II})$ is incorporated at the mineral lattice surface.

2. Surface nucleation of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ on the mineral, $\text{M}|\text{Pb}(\text{OH})_2$; ($|$ denotes surface).

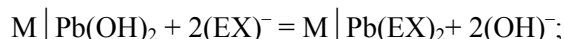
3. a) Ion-exchange reaction between $(\text{OH})^-$ from $\text{M}-\text{Pb}-\text{OH}$ and $(\text{EX})^-$.



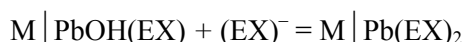
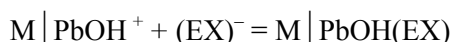
b) Chemical adsorption of $(\text{EX})^-$ on M-Pb- sites (zeta-potential M-Pb-EX is less positive or more negative than zeta-potential of Pb-modified minerals)



4. Ion-exchange reaction between $(\text{OH})^-$ from $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $(\text{EX})^-$:



or reaction between PbOH^+ (present in Outer Helmholtz plane of the Stern layer of electrical double layer) and EX^- ions



The dominant surface reaction strongly depends on the pulp pH and on the type of surface lead sites.

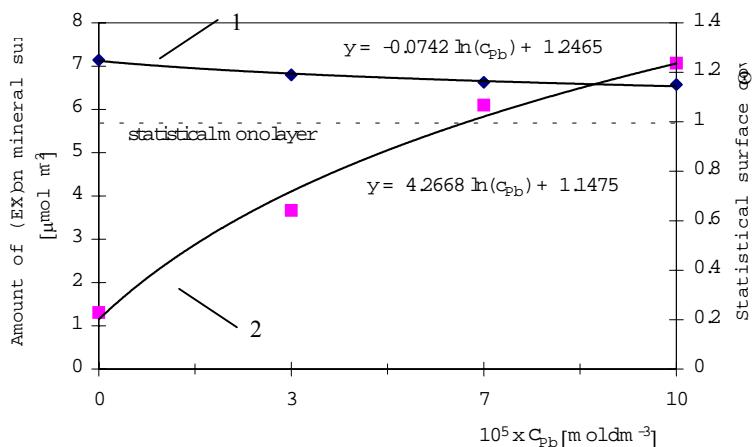


Fig. 8. Amount of $(\text{EX})^-$, i.e. the statistical surface coverage of $(\text{EX})^-$, θ , on galena (1) and sphalerite (2) as a function of $\text{Pb}(\text{II})$ concentration ($t_{\text{Pb}} = 15 \text{ min}$, $t_{\text{KEX}} = 15 \text{ min}$, $c_{0\text{KEX}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8-9$)

The statistical ethylxanthate surface coverage on minerals, θ , was calculated using UV data. The value of θ on Pb-modified galena decreases with the rise of $\text{Pb}(\text{II})$ solution concentration (Fig. 8, curve 1 $\theta = -0.0742 \ln c_{\text{Pb}} + 1.2465$). The obtained result is in a good correlation with ATR-IR data according to the amount of monocoordinated $(\text{EX})^-$ on Pb-treated galena increases with increasing of $\text{Pb}(\text{II})$ concentration (Fig. 7b, spectra 2-4). However, the statistical surface coverage of $(\text{EX})^-$

on sphalerite increases when Pb(II) concentration increases up to $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $\theta = 4.2668 \ln c_{\text{Pb}} + 1.1475$ (Fig. 8, curve 2).

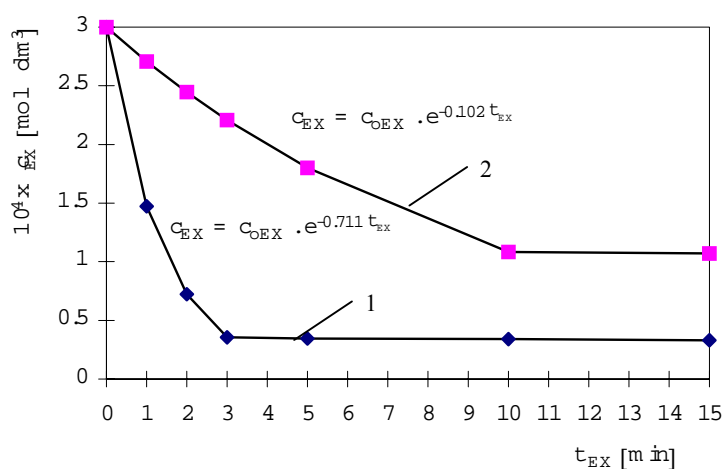


Fig. 9. Amount of $(\text{EX})^-$, i.e. the statistical surface coverage of $(\text{EX})^-$, θ , on galena (1) and sphalerite (2) in the function of KEX collection time; ($t_{\text{Pb}} = 15 \text{ min}$, $c_{\text{Pb}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{0\text{KEX}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8-9$)

Kinetic studies showed that the interaction between Pb-modified galena and $(\text{EX})^-$ ions is faster than between Pb-modified sphalerite and $(\text{EX})^-$. For Pb-treated galena the KEX concentration in the solution decreases according to exponential equation of the collection time t , $c_{\text{EX}} = c_0 e^{-0.711t}$ for $t \leq 3$ minutes (Fig. 9, curve 1). The same type of curve was obtained for Pb-treated sphalerite, $c_{\text{EX}} = c_0 e^{-0.102t}$, only for t (10 minutes (Fig. 9, curve 2). The dominant reaction (Pb-treated mineral–ethylxanthate ion) in flotation conditions is pseudo-first order, probably the ion-exchange reaction $\text{M-Pb-OH} + (\text{EX})^- = \text{M-Pb-EX} + (\text{OH})^-$ (M – mineral), which contributes to the increase of the amount of chemically adsorbed, strongly bonded, monolayer $-\text{Pb-EX}$ on the surface of either mineral, needed for good mineral flotability. Near-equilibrium $(\text{EX})^-$ adsorption on Pb-modified galena was obtained for 3 minutes, with the rate constant $k = 0.711 \text{ min}^{-1}$, and for Pb-modified sphalerite for 10 minutes, with $k = 0.102 \text{ min}^{-1}$ (the solid phase activity is $a = 1$).

CONCLUSION

The obtained results showed that dissolved lead in an alkaline medium reduced natural galena floatability from pH 7 to 9.5, but activated sphalerite from pH 7.6 to

10.5. With K-ethylxanthate Pb-modified sphalerite floated nearly 100% through the alkaline pH range. Galena floatability was better only from pH 8 to 9.5 (85–95%).

The adsorption of lead cation species ($\text{Pb}(\text{OH})^+$, Pb^{2+}) were confirmed by results of zeta-potential measurements. The identified surface products on Pb-modified minerals were $-\text{Pb}-\text{EX}$ and $\text{Pb}(\text{EX})_2$. On Pb-treated galena, the amount of $-\text{Pb}-\text{EX}$ increases, i.e. the statistical surface coverage Θ of $(\text{EX})^-$ decreases. Θ increases on Pb-modified sphalerite with the rising Pb(II) concentration in the solution. The dominant reaction between Pb-treated minerals and $(\text{EX})^-$ on minerals is probably the ion-exchange reaction $\text{M}-\text{Pb}-\text{OH} + (\text{EX})^- = \text{M}-\text{Pb}-\text{EX} + (\text{OH})^-$ of pseudo-first order. It is faster on Pb-modified galena surface ($k = 0.711 \text{ min}^{-1}$, $t \leq 3$ minutes) than on Pb-modified sphalerite ($k = 0.102 \text{ min}^{-1}$, t (10 minutes)). The activation effect of lead on ethylxanthate adsorption on both minerals leads to the conclusion that recycled water which contains dissolved lead may be used in the process of selective galena/sphalerite flotation after galena has been floated, i.e. during the Zn-flotation.

REFERENCES

- BRION D., 1980, *Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS et PbS l'air et dans l'eau*. Application Surface Sci., 5, 133–152.
- BUCKLEY A. N., WOODS R., 1984a, *An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena*. Application Surface Sci., 17, 401–414.
- BUCKLEY A. N., WOODS R., 1984b, *An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation of sulphide minerals* [In:] P.E. Richardson, S.S. Srinivasan and R. Woods (Eds.), Proceedings, International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 84–10, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 259–285.
- BUCKLEY A. N., HAMILTON I. C., WOODS R., 1985, *Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*. [In:] K. S.E. Forsberg (Ed.), *Flotation of Sulphide Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 41–59.
- BUCKLEY A. N., WOODS R., WOUTERLOOD H. J., 1989, *An XPS investigation of the surface of natural sphalerite under flotation-related conditions*, Int. J. Miner. Process., 26, 29–49.
- FINKELSTEIN N.P., ALLISON S. A., 1976, *The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulphide. A review* [In:] M. C. Fuerstenau (Ed.), *Flotation*, A. M. Gaudin Memorial Volume. Chapter 14. AIME, New York, 414–457.
- FUERSTENAU D. W., 1982, *Activation in the flotation of sulphide minerals* [In:] R. P. King (Ed.), *Principles of Flotation*, Inst. Min. Metall., Johannesburg, 183–198.
- FUERSTENAU D. W., FUERSTENAU M.C., 1982, *Flotation of oxide and silicate minerals*, [In:] R.P. King (Ed.), *Principles of Flotation*, Inst. Min. Metall. Johannesburg, 109–158.
- FUERSTENAU M.C., PALMER B.R., 1976, *Anionic flotation of oxides and silicates* [In:] M.C.Fuerstenau (Ed.) *Flotation*, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, NY, 162–181.
- FUERSTENAU M.C., 1982, *Adsorption of sulphydryl collectors* [In:] R. P. King (Ed.) *Principles of Flotation*, Inst. Min. Metall. Johannesburg, 91–108.
- GARDNER J. R., WOODS R., 1979, *A study of surface oxidation of galena using cyclic voltammetry*, J. Electroanal. Chem., 100, 447–459.
- HAYES R. A., RALSTON J., 1988, *The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by E_h control*, Int. J. Miner. Process., 23, 55–84.

- KAKOVSKY I.A., 1957, *Physicochemical properties of some flotation reagents and their salts with ions of heavy iron-ferrous metals*, Proc. 2nd Int. Cong. Surface Activity, London, 4, 225–237.
- LEJA J., LITTLE L.H., POLING G.W., 1963, *Xanthate adsorption using infrared spectroscopy*, Trans. I.M.M., 72, 407–423.
- LEPPINEN J., MIELCZARSKI J., 1986, *Spectroscopic study of the adsorption of thiol collectors on lead sulphide minerals in the presence of sodium sulphide*, Int. J. Miner. Process., 18, 3–20.
- MIELCZARSKI J., 1986, *The role of impurities of sphalerite in the adsorption of ethyl xanthate and its flotation*, Int. J. Miner. Process. 16, 179–194.
- POLING G. W., LEJA J., 1963, *Infrared study of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulfide and metallic copper under conditions of controlled oxidation*, J. Phys. Chem., 67, 2121–2126.
- POPOV S.R., VUČINIĆ D.R., 1989a, *The effect of copper ions on floatability and ethylxanthate adsorption on galena*, Colloids Surfaces, 39, 56–68.
- POPOV S.R., VUČINIĆ D.R., KAČANIK J.V., 1989, *Floatability and adsorption characteristic of sphalerite in the presence of dissolved lead ions in alkaline media*, Int. J. Miner. Process., 27, 205–219.
- POPOV S.R., VUČINIĆ D.R., 1990, *Floatability and adsorption of ethylxanthate on copper-activated sphalerite in weakly acidic medium*, Colloids Surfaces, 47, 81–94.
- RALSTON J., HEALY T.W., 1980, *Activation of zinc sulphide with Cu^{II}, Cd^{II} and Pb^{II}, I. Activation in weakly acidic media*, Int. J. Miner. Process., 7, 175–201.
- RALSTON J., ALABASTER P., HEALY T.W., 1980, *Activation of zinc sulphide with Cu^{II}, Cd^{II} and Pb^{II}, II. Activation in neutral and weakly alkaline media*, Int. J. Miner. Process., 7, 203–217.
- RALSTON J., ALABASTER P., HEALY T.W., 1981, *Activation of zinc sulphide with Cu^{II}, Cd^{II} and Pb^{II}, III. The mass-spectrometric determination of elemental sulphur*, Int. J. Miner. Process., 7, 279–310.
- SUN Z., FORSLING W., RÖNNGREN L., SJÖBERG S., 1991, *Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. I. Fundamental surface reactions of hydrous PbS and ZnS*, Int. J. Miner. Process., 33, 83–93.
- TERMES S.C., RICHARDSON P.E., 1986, *In situ FT-IR studies of reactions of activated sphalerite with aqueous solutions of potassium ethylxanthate*, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 9019, 1–11.
- VUČINIĆ D.R., 1992, *The effect of heavy metal ions on ethylxanthate adsorption and kinetics of adsorption on galena and sphalerite (deposit Stari Trg)*, Ph. D. Thesis, Faculty of Mining and Geology, Belgrade.
- VUČINIĆ D.R., POPOV S.R., 1995a, *The effect of dissolved Cu(II) on ethylxanthate adsorption on galena and sphalerite in an alkaline medium*, J. Serb. Chem. Soc., 60 (2), 123–131.
- VUČINIĆ D.R., POPOV S.R., 1995b, *Lead activation effect on ethylxanthate adsorption and adsorption kinetics on sphalerite*, Proc. 6th Balcan Conf. on Mineral Process., Ohrid, Republic of Macedonia, 107–113.
- WOODS R., 1971, *The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem. 75, 354–362.

Vučinić D., Popov S., Tomanec R., Lazić P., Adsorpcja ksantogenianu etylowego i jego kinetyka adsorpcji na modyfikowanej jonami ołowiu galenie i sfalerycie w warunkach flotacyjnych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 69–81 (w jęz. angielskim)

Badano wpływ jonów ołowiu (II) na powierzchniowe właściwości galeny i sfalerytu oraz kinetykę adsorpcji ksantogenianu etylowego w środowisku alkalicznym w celu określenia możliwości ponownego użycia wód flotacyjnych. Przeprowadzono flotacje i pomiary potencjału dzeta, które skorelowane z wynikami badań spektroskopowych w podczerwieni (ATR-IR) i ultrafiolecie (UV). Ołów zaadsorbowany na powierzchni galeny i sfalerytu jako Pb(OH)⁺ oraz w mniejszym stopniu jako Pb⁺²

redukuje flotowalność galeny w zakresie pH od 7 do 9,5 oraz ma silnie działanie aktywacyjne na naturalną flotowalność sfalerytu w zakresie pH od 7,6 do 10,5. Na powierzchniach ziarn minerałów aktywowanych jonami ołowiu i wyflotowanych za pomocą ksantogenianu etylowo-potasowego wykryto obie formy ksantogenianu ołowiu tj. monowarstwę chemicznie zaadsorbowanego ksantogenianu ($-Pb-EX$) i wielowarstwę fizycznie zaadsorbowanego ($Pb(EX)_2$). Sfaleryt flotował prawie całkowicie w badanym zakresie pH, a galena flotowała lepiej tylko przy pH od 8 do 9,5 przy uzysku 85–95%. Główne reakcje zachodzące na powierzchni w zakresie pH 8–9,5 to prawdopodobnie reakcja wymiany $M-Pb-OH + (EX)^- = M-Pb-EX + (OH)^-$, gdzie M oznacza minerał, co daje chemicznie zaadsorbowaną monowarstwę $-Pb-EX$ na powierzchni minerału. Reakcja pomiędzy minerałem, który był modyfikowany jonami ołowiu i jonem $(EX)^-$ jest reakcją pseudo pierwszego rzędu. Na galenie modyfikowanej jonami ołowiu stała szybkości wynosi $k = 0,711 \text{ min}^{-1}$ podczas gdy na modyfikowanym jonami ołowiu sfalerycie ma wartość $k = 0,102 \text{ min}^{-1}$.

Barbara KOŁODZIEJ*, Antoni MUSZER**, Zbigniew ADAMSKI*

ŁUGOWANIE RUDY ŻŁOTA ZE ŻŁOTEGO STOKU ROZTWORAMI CHLORKÓW W WARUNKACH REDUKCYJNYCH

Celem pracy było zbadanie podatności na ługowanie redukcyjne roztworami chlorkowymi rudy złota ze Żłotego Stoku (Dolny Śląsk), w której złoto w ilości od 0,5 ppm do 5 ppm osadzone jest w matrycach pirytowych i arsenopirytowych. Wykazano, że zastosowanie do ługowania 2,7M roztworu kwasu solnego o potencjale redukcyjnym -460 mV względem NEK i temperatury 90 °C pozwala wyługować 94% żelaza zawartego w rudzie. W ten sposób uzyskuje się 70% redukcję masy ługowanej rudy. Złoto i inne metale szlachetne zawarte w rudzie pozostają w postaci elementarnej bądź wytrącają się wtórnie w postaci metalicznej na nieroztworzalnych w tych warunkach glinokrzemianach.

WSTĘP

Złoto w złożu złotostockim związane jest z takimi minerałami jak löllingit, arsenopiryt, pirit, pirotyn a także z innymi kruszcami skałotwórczymi. Złoto rodzime występuje w postaci submikroskopowych wrostków lub większych ziaren, których średnica wynosi od 0,03 do 1 μm (Muszer, 1992).

Pod względem zawartości domieszek metali, złoto rodzime można podzielić na dwa typy. Pierwszy z nich zawiera domieszki Ag i Cu lub tylko Ag w ilości do 16% wagowych. Zawartość miedzi w złocie rodzimym może osiągać kilkanaście procent (złoto miedziowe). Ponadto w złocie rodzimym stwierdzono bizmut (do 4% wag.) oraz żelazo (do 2% wag.). Drugi typ, tworząc nieforemne ziarna złota, nie wykazuje zawartości powyższych metali (Muszer, 1992, 1997).

Według kryteriów hydrometalurgicznych ruda ze Żłotego Stoku zwana jest *refractory*, co oznacza rudę trudno ługowalną bezpośrednimi metodami cyjankowymi (Marsden, House, 1992). Złoto w rudzie złotostockiej ukryte jest w minerałach siarczkowych i arsenowych. Wymaga ona zastosowania wstępnej obróbki powodującej uwolnienie „ukrytego” złota. Uwolnienie tego metalu może nastąpić jedynie wówczas,

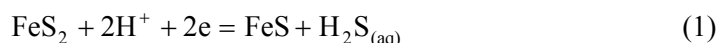
*Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław.

**Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii, Dokumentacji Złóż, pl. Borna 9, 50-204 Wrocław.

gdy zniszczeniu ulegną matryce siarczkowe i arsenkowe tworzące minerały złotonośne. W niniejszej pracy przedstawiono sposób niszczenia takich matryc w warunkach ługowania redukcyjnego, z jednoczesnym uwolnieniem i pozostawieniem złota, a także innych metali w postaci elementarnej, wtórnie metalicznej lub siarczkowej.

Chemizm roztwarzania minerałów siarczkowych w warunkach redukcyjnych

Piryt z uwagi na strukturę elektronową i obecność w nim jonów Fe^{2+} i grupy S_2^{2-} w roztworach o niskim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym ulega redukcji z utworzeniem siarczku żelaza FeS i siarkowodoru (reakcja (1)) bądź jonów Fe^{2+} i siarkowodoru (reakcja (2)).



$$E_{25} = -0,165 - 0,00591\text{pH} - 0,00296\log[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} \quad (1\text{a})$$

$$E_{100} = 0,103 - 0,0740\text{pH} - 0,0370\log[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} \quad (1\text{b})$$



$$E_{25} = -0,133 - 0,118\text{pH} - 0,0296\log[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^2 \quad (2\text{a})$$

$$E_{100} = -0,092 - 0,148\text{pH} - 0,0370\log[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^2 \quad (2\text{b})$$

Zależności (1a), (1b), (2a) i (2b) podają wartości potencjałów elektrochemicznych dla reakcji (1) i (2) odpowiednio dla temperatury 25 i 100 °C (Biernat, Robins, 1972). Analiza tych zależności wykazuje, że zarówno podwyższenie temperatury roztworu ługującego, jak i wzrost stężenia kwasu w tym roztworze sprzyja roztwarzaniu pirytu. Przebieg reakcji roztwarzania pirytu uzależniony jest od stężenia reduktora w roztworze ługującym (Kołodziej, Adamski, 1990). Reduktorem mogą być jony chromu (II), które utleniają się do chromu (III) zgodnie z reakcją (3).

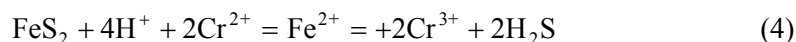
Potencjał elektrochemiczny dla reakcji (3) podaje zależność (3a).



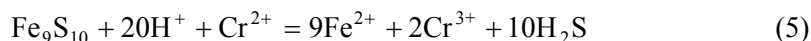
$$E_{25} = -0,407 + 0,059\log\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \quad (3\text{a})$$

Potencjał oksydacyjno- redukujący roztworu ługującego zależy od stosunku stężeń jonów Cr^{3+} do jonów Cr^{2+} . Przykładowo, jeżeli potencjał redoks roztworu

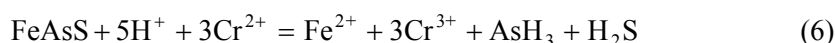
ługującego wynosi około -350 mV vsSHE, to udział jonów chromu (II) stanowi 80% ogólnej zawartości chromu w roztworze. Reakcję roztwarzania pirytu w obecności jonów Cr (II) przedstawia reakcja (4).



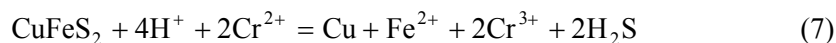
Podobnie do pirytu w warunkach redukcyjnych roztwarzają się pirotyn i arsenopiryt. Pirotyn, niestechiometryczny siarczek żelaza o wzorze $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, gdzie x może przyjmować wartości od 0 do 0,2, roztwarza się zgodnie z reakcją (5)



W wyniku roztwarzania arsenopiryty w kwaśnych roztworach Cr (II) obok siarkowodoru wydziela się arsenowodor (reakcja (6))



W przypadku chalkopiryty, w którym w sieci krystalicznej żelazo, miedź i siarka mogą występować jako Cu^+ , Fe^{3+} , S_2^{2-} (Habaschi, 1978), proces ługowania w warunkach redukcyjnych prowadzi do wydzielenia zarówno siarkowodoru, jak i miedzi metalicznej (reakcja (7))



Podobna reakcja zachodzi w przypadku bornitu.

Złoto i metale szlachetne rozproszone w matrycach siarczkowych, które są niszczone w wyniku ługowania redukcyjnego pozostają w postaci elementarnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce i metodyka badań

Próbki do badań mineralogiczno-hydrometalurgicznych pobrano z największej hałdy położonej na zboczach Góry Haniak na Polu Zachodnim byłego złoża Złoty Stok. Badania przeprowadzono na skruszonych próbkach rudy löllingitowej, löllingitowo-arsenopirytowej, pirytowo-magnetytowej i pirotynowo-arsenopirytowej, które dokładnie uśredniono.

Zawartość niektórych pierwiastków i metali szlachetnych w rudzie złotostockiej przedstawiono w tabeli 1 zaś półilościowy skład rudy w tabeli 2.

Badania petrograficzne i mineralogiczne rudy oraz koncentratu po ługowaniu chemicznym prowadzono na mikroskopie optycznym Optiphot-2 Pol firmy Nikon oraz na mikroskopie skaningowym SEM-515 zaopatrzonym w przystawkę do

mikroanalizy i program analizy widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków.

Tabela 1. Zawartość żelaza, miedzi i cynku oraz metali szlachetnych w rudzie złotostockiej

Pierwiastek	Zawartość
Żelazo	31,73%
Miedź	0,077%
Cynk	0,070%
Złoto	0,5–5 ppm
Platyna	1,1 ppm
Pallad	0,6 ppm

Tabela 2. Wyniki półmikroanalizy spektralnej rudy złotostockiej

Pierwiastek	Zawartość, %	Pierwiastek	Zawartość, %
Si	10^{-1} – 10^0	Co	10^{-3}
Al.	10^{-1} – 10^0	Ag	–
Fe	10^0 – 10^1	Zn	10^{-2}
Pb	–	Cd.	–
Ge	–	Ti	10^{-2}
B	–	V	–
As	–	Sn	–
Mg	10^0	Mo	–
Mn	10^{-3}	Ca	10^{-1} – 10^0
Cu	10^{-2}	Ga	–
Na	10^{-1}	Cr	–

Ługowanie

Roztworzenie rudy w roztworze kwasu solnego prowadzono w kolbie szklanej o pojemności 0,5 dm³ wyposażonej w mieszadło mechaniczne. Szybkość mieszania w każdym doświadczeniu była stała i wynosiła 300 obrotów na minutę. Ogrzany do temperatury 90 °C roztwór odtleniano przy użyciu argonu. Stopień odtlenienia roztworu określano, mierząc potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Za wystarczająco odtleniony przyjmowano taki roztwór, którego potencjał redoks mierzony w układzie elektroda platynowa – nasycona elektroda kalomelowa (NEK) wynosił 350 mV. W tak odtlenionym roztworze roztwarzano zadaną ilość metalicznego chromu. W miarę roztwarzania chromu potencjał redoks roztworu obniżał się. Po osiągnięciu najniższej, stabilnej, wartości potencjału redoks roztworu pobierano próbkę celem oznaczenia w nim początkowej zawartości chromu i żelaza. Odpowiednie wartości potencjałów redoks roztworów ługujących podano w tabeli 3. Do tak przygotowanego roztworu

wprowadzano 1,0 g badanej rudy. Ługowanie rudy prowadzono 45 minut. W trakcie procesu ługowania pobierano próbki roztworu i oznaczano w nich zawartość żelaza metodą absorpcji atomowej. Pozostałość po ługowaniu odsączano od roztworu macierzystego, przemywano i suszono. Tak przygotowaną pozostałość, wzbogaconą w metale szlachetne, a głównie złoto poddawano badaniom petrograficznym i mineralogicznym.

Wpływ temperatury i czasu ługowania na rozpuszczanie żelaza zawartego w rudzie

Badania nad wpływem temperatury i czasu ługowania na rozpuszczanie żelaza zawartego w rudzie złotostockiej prowadzono w roztworach kwasu solnego zawierających odpowiednio 0,68 mol/dm³ i 1,15 mol/dm³ HCl. Zawartość chromu i potencjał redukujący tych roztworów podano w tabeli 3 (roztwory 1, 2, 3 i 4, 5, 6).

Tabela 3. Warunki ługowania rudy złotostockiej

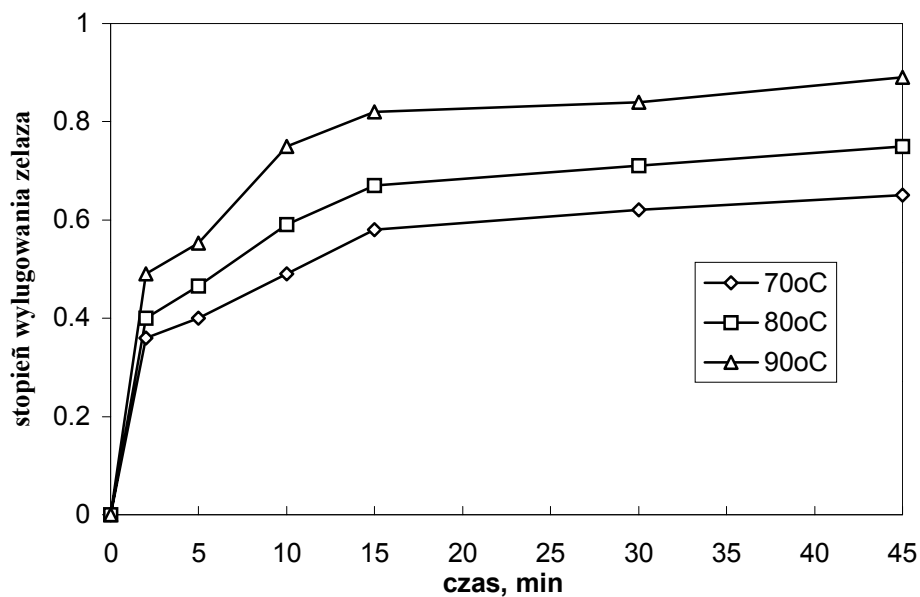
Nr roztworu	Stężenie HCl, mol/dm ³	Temperatura, °C	Sumaryczne stężenie jonów chromu, mol/dm ³	Potencjał redoks roztworu ługującego, mV
1		70	0,28	
2	0,68	80	0,18	-610
3		90	0,31	
4		70	0,24	
5	1,15	80	0,35	-570
6		90	0,40	
7	2,75	90	0,27	-460

Ługowanie prowadzono w temperaturach 70, 80 i 90 °C. Rezultaty doświadczeń przedstawiono na rysunkach 1 i 2. W obu przypadkach wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia wyługowania żelaza z rudy. I tak, w roztworze, w którym stężenie kwasu solnego wynosiło 0,68 mol/dm³, stopień wyługowania żelaza po 5 minutach ługowania wynosi 0,40, 0,43 i 0,52 odpowiednio dla temperatur 70, 80 i 90 °C. Przedłużenie czasu ługowania do 45 minut zwiększa stopień wyługowania do 0,65, 0,75 i 0,89. W roztworze, w którym stężenie kwasu solnego jest wyższe i wynosi 1,15 mol/dm³ stopnie wyługowania po 10 minutach trwania procesu wynosiły odpowiednio 0,38, 0,60 i 0,76. Uzyskane rezultaty wskazują, że oprócz temperatury na proces ługowania rudy złotostockiej istotny wpływ ma również stężenie kwasu solnego.

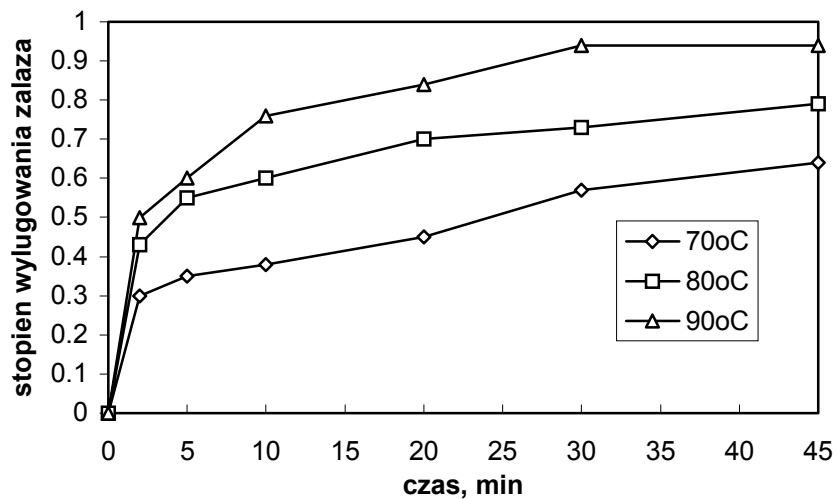
Wpływ stężenia kwasu solnego na proces rozpuszczania żelaza zawartego w rudzie

Badania wpływu stężenia kwasu solnego na proces wyługowania żelaza z rudy prowadzono w roztworach zawierających 0,68, 1,15 i 2,75 mol/dm³ HCl. Stężenie jonów chromu oraz potencjał redukujący roztworów podano w tabeli nr 3 (roztwory 3, 6 i 7). Ługowanie prowadzono w temperaturze 90 °C. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 3. Najkorzystniej ługowanie przebiega w roztworze, w którym stężenie kwasu wynosi 2,75 mol/dm³. Po 5 minutach stopień wyługowania

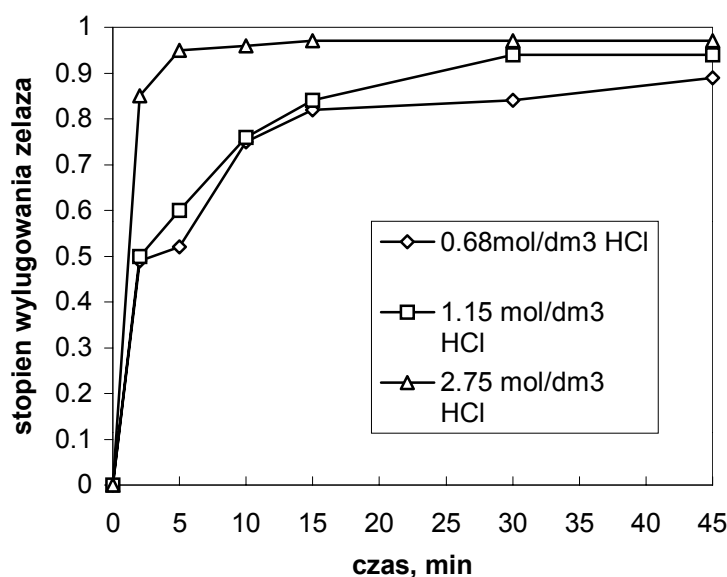
żelaza osiąga wartość 0,97. W roztworze, w którym stężenie kwasu wynosiło 1,15 mol/dm³ dopiero po 30 minutach procesu wyługowano 94% żelaza.



Rys. 1. Wpływ temperatury na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w kwasie solnym o stężeniu 0,68 mol/dm³



Rys. 2. Wpływ temperatury na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w kwasie solnym o stężeniu $1,15 \text{ mol/dm}^3$



Rys. 3. Wpływ stężenia kwasu solnego na stopień wyługowania żelaza z rudy złotostockiej w temperaturze $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Przeprowadzone doświadczenia nad wpływem temperatury, stężenia kwasu solnego i czasu na proces usuwania żelaza z rudy złotostockiej wykazały, że optymalnymi parametrami ługowania są: temperatura $90 \text{ }^\circ\text{C}$ i stężenie kwasu solnego w roztworze ługującym $2,7 \text{ mol/dm}^3$, niski potencjał redukcyjny i czas ługowania krótszy niż 30 minut (tabela 3).

Wpływ właściwości redukcyjnych roztworu na proces ługowania żelaza z rudy

W celu potwierdzenia skuteczności ługowania rudy w roztworach chlorkowych o właściwościach redukcyjnych przeprowadzono rozpuszczanie rudy w odtlenionym roztworze, którego potencjał redoks wynosił 350 mV w skali NEK. Roztwór ługujący zawierał $1,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, $0,40 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cr (III)}$. Temperatura procesu wynosiła $90 \text{ }^\circ\text{C}$ zaś czas ługowania 30 minut. W wyżej opisanych warunkach stopień wyługowania żelaza z rudy wyniósł jedynie 0,14. Natomiast w warunkach ługowania redukcyjnego prowadzonego w temperaturze $90 \text{ }^\circ\text{C}$ po 30 minutach 94% żelaza przechodzi do roztworu.

BADANIA PETROGRAFICZNE I MINERALOGICZNE POZOSTAŁOŚCI STAŁEJ PO ŁUGOWANIU REDUKCYJNYM RUDY ŻŁOTOSTOCKIEJ

Rudę złotostocką ługowano w roztworze o temperaturze 90 °C, w którym stężenie kwasu solnego wynosiło 2,7 mol/dm³, a sumaryczne stężenie jonów Cr (II) i Cr (III) – 0,3 mol/dm³. Potencjał redukcyjny roztworu wynosił –460 mV względem NEK.

Pozostałość po ługowaniu po jej dokładnym odmyciu od roztworu macierzystego i wysuszeniu poddano badaniom na mikroskopie optycznym i skaningowym. W badanych próbkach stwierdzono obecność faz metalicznych krystalicznego złota, stopu złota z miedzią oraz fazy wtórnie wytrąconych Sb₂S₃ i NiAsS. Obie fazy metaliczne, krystaliczne złoto i stop złota z miedzią tworzą cienkie druciki o grubości kilku mikrometrów i długości kilkudziesięciu mikrometrów oraz nieforemne, poskręcane wiórki. Zawartość miedzi w stopie osiąga kilkanaście procent. Stwierdzono także występowanie złota w postaci drobnych ziarenek o średnicy do kilkunastu mikrometrów. Skład pierwiastkowy złota występującego w pozostałości po ługowaniu nieznacznie różni się od złota rodzimego z rud złotostockich. Złoto jest czyste lub zawiera domieszkę srebra. Zawartość srebra w złocie nie przekracza 2,8% wagowych.

PODSUMOWANIE

Złoto i inne metale rozproszone w minerałach siarczkowych i arsenowych zawartych w rudzie złotostockiej w wyniku ługowania redukcyjnego pozostały w postaci elementarnej (złoto rodzime) jak też wytrąciły się wtórnie w postaci metalicznej (złoto, stop miedziowy) bądź siarczkowej (Sb₂S₃, NiAsS). Zastosowanie ługowania redukcyjnego pozwoliło na zniszczenie matryc siarczkowych. W wyniku procesu 94% żelaza przechodzi do roztworu ługującego a siarka w postaci siarkowodoru opuszcza środowisko reakcji. W ten sposób uzyskuje się 70% procentową redukcję masy ługowanej rudy. Fazę stałą po ługowaniu stanowią glinokrzemiany, na których pozostają metale szlachetne, a głównie uwolnione z minerałów złoto. Obecność złota potwierdzono obserwacjami mikroskopowymi i mikroanalizą rentgenowską. Zaproponowana metoda ługowania redukcyjnego rud złotostockich to skuteczny sposób uzyskiwania koncentratów metali szlachetnych na drodze chemicznej. Uzyskany koncentrat metali szlachetnych poddać można przeróbce dowolną metodą chemiczną celem odzysku metali szlachetnych.

LITERATURA

- BIERNAT R.J., ROBINS R.G., 1972, *High temperature potential-pH diagrams for the iron-water-sulphur system* 17, 1261.
- HABASHI F., 1978, *Chalcopyrite – its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill, New York, London.
- KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z., 1990, *Wzbogacanie polimetalicznych surowców siarczkowych metodą ługowania w warunkach redukcyjnych*, Fizykochem. Probl. Mineral., 22, 161–171.
- MARDSSEN J., HOUSE J., 1992, *The chemistry of gold extraction*, Ellis Horwood Limited.
- MUSZER A., 1992, *Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Arch. Min., 48, 81–99.
- MUSZER A., 1997, *Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej*, Acta Univ. Vratisl. Prace Geol. Miner., 52, 1–120.

Kołodziej B., Muszer A., Adamski Z., Leaching process of gold ores from Złoty Stok in chloride solutions under reducing conditions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 83–90 (in Polish)

The aim of the present work was to examine leaching of gold ore from Złoty Stok under reducing conditions by means of chloride solution. The gold ore contains approximately 0.5–5 ppm of pure gold. The gold is fixed in pyrites or arsenopyrites matrices. It was found that in the case of 2.7 M of hydrochloric acid as a leaching agent under reducing conditions (–460 mV vs. SCE) at 90 °C one can leach out 94% of iron present in the ore. Under such conditions gold and other noble metals precipitated in a metallic form on nonsoluble aluminosilicates.

K. MAŁYSA^{*}, S. NG^{**}, J. CZARNECKI^{**}, J. MASLIYAH^{***}

THE METHOD OF DETERMINATION OF SIZES, RISE VELOCITIES AND COMPOSITION OF AGGREGATES FLOATING TO FROTH LAYER

The method of analysis of bubble-solids aggregates flow inside a flotation cell, beneath froth layer, is presented. Size, shape, rise velocity and number of the aggregates were determined using a device called the Luba tube. The experiments were carried out at 25°C in a 5.2 m diameter separation vessel used in a 100 tones per hour field pilot plant for oilsands processing. It was found that bitumen was transported to the froth layer in the form of irregular particles attached to air bubbles. A wide range of the bitumen–air aggregate sizes (from 0.13 mm to 2.84 mm) was observed with an average Feret diameter, i.e. an equivalent circular diameter of 0.68 ± 0.35 mm. Under steady state conditions the average aggregate rise velocity was 6.8 ± 1.8 cm/s with velocities varying from 3.0 to 12.6 cm/s. Mass of bitumen contained in a bitumen–air aggregate was determined on the basis of the experimental values of the aggregate size and rise velocity and the relationships describing velocity of unloaded contaminated (Model A) and clean (Model B) bubbles. It was found that mass of bitumen contained in a bubble-bitumen aggregate was of an order from 10^{-6} to 10^{-4} g depending on the aggregate dimension and the model used. The evaluated equivalent diameters of bitumen particle and air bubble making-up a bitumen–air aggregate were of a similar magnitude within ca. 0.2-1.2 mm range.

INTRODUCTION

The ultimate aim of a flotation process is to obtain high recovery of the valuable component accompanied by high selectivity of the separation. Valuable component of an ore is transported to the froth layer in the form of bubble-particle aggregates, where bubbles act as a carrier for the particles. Thus, flotation recovery for a given feed depends on the number of aggregates reporting to the froth layer, amount of the valuable component contained in the aggregates and on their rise velocity. Monitoring the aggregates flow to a froth layer in different areas of a flotation cell can be helpful for evaluation of a flotation cell performance and can provide useful information about

^{*}Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 1, Cracow.

^{**}Synchrude Research Centre, Edmonton, Canada.

^{***}University of Alberta, Dept. Chemical & Material Engineering, Edmonton, Canada.

the processes occurring below the froth layer. A method of visualization of the bitumen–air aggregates flow inside a separation vessel has been elaborated and used for some years at Syncrude Edmonton Research Centre, Canada. Details of the apparatus and the method of analysis used in studies of mechanism of the bitumen transport in low temperature extraction process of bitumen from oilsands has been described recently (Małysa et al., 1998 a).

In this paper a method of determination of sizes, rise velocities, and composition of air-solids aggregates floating to froth layer inside a flotation cell is described. Principle, possibilities, and limitations of the method are discussed on an example of the data obtained in a study of bubble-bitumen aggregates flow inside a separation vessel. The method can be used as well to study of the aggregate flow in any flotation cell and in evaluation of its performance. Moreover, amounts of solids and air contained in aggregates floating inside a flotation cell can be calculated on a basis of differences in rise velocities of the aggregates and unloaded air bubbles. In the analysis (Małysa et al., 1998b) a relationship describing rise velocity of unloaded air bubbles of identical dimensions as an aggregate is used as a “reference state” to calculate the mass of solids contained in an aggregate. The method of analysis is illustrated by results obtained in the evaluation of mass of bitumen contained in bitumen-bubble aggregates floating inside a separation vessel for low energy bitumen extraction process, i.e. for the extraction process performed at the temperature of 25° C.

EXPERIMENTAL

Apparatus

The principle of the method is rather well-known and often used in calibration of a volumetric gas flow rate. When a cylinder filled with water is turned upside-down and the immersed in water bottom end is opened, then the water column in the cylinder can be well above the level of water in the wider container (up to a height which balances the atmospheric pressure). Bubbles and/or flotation aggregates entering via an opened end of the cylinder rise and gather at the top under the sealed end of the cylinder (see Fig.1). Using this principle, a device called the Luba tube has been designed and used to study bitumen flotation in a primary separation vessel (a flotation cell) at low energy extraction process (Małysa et al., 1998a). The principle of operation and schematic construction of the Luba tube used in the experiments are shown in Fig.1. It consisted of an aluminum circular tube of 5 cm inner diameter, a top rectangular aluminum box with three glass windows of dimensions 6×11 cm, and closing/opening mechanism. The rectangular top part of the tube can be unscrewed for cleaning the glass windows. Washers with different opening diameters can be attached to the bottom of the tube (Fig.1) to control the number of aggregates entering the tube.

A 2 cm diameter washer opening was used in the reported tests. The bottom of the tube can be opened or closed by a remote handle which controlled a cover seal over the bottom opening. Sony CCD-V101 video Hi8 Handycam, with additional lenses to increase magnification, was used to record the flow of the aggregates inside the Luba tube. A backward illumination was applied.

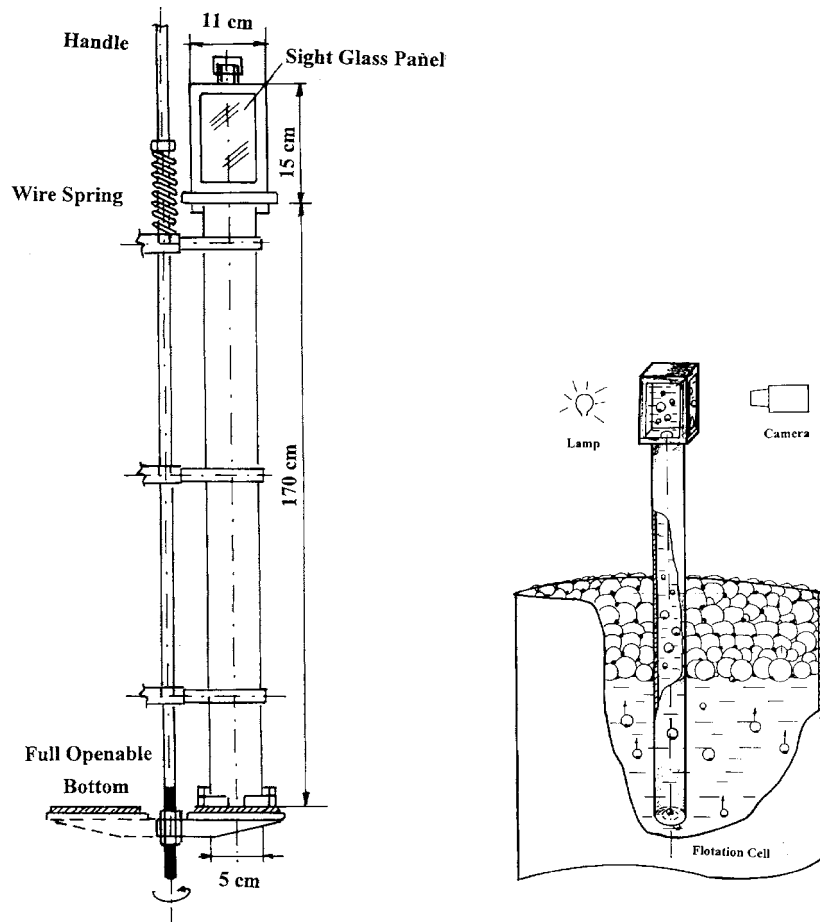


Fig. 1. A principle of operation and a schematic drawing of the Luba tube apparatus
Rys. 1. Zasada działania i schematyczny rysunek aparatu Luby

The experiments were carried out in a 5.2 m diameter flotation cell (Primary Separation Vessel-PSV) used in processing of oilsand ore containing 8.8% bitumen and 85% solids. The locked Luba tube was immersed 70 cm into the PSV, i.e. its bottom opening was located 70 cm below the top of the froth layer. After opening the bottom entrance the flotation aggregates entered the tube and their flow was recorded via glass windows of the rectangular top part of the tube. Measurements were carried

out at 3 radial locations of the PSV; 0.9 m (location 1), 1.6 m (location 2), and 2.3 m (location 3) from the PSV centre.

Method of analysis

The flux of the aggregates to the froth layer was determined by counting the number of aggregates on every 25th frame of the recordings. Time span of 25 frames was arbitrary chosen to be long enough to prevent multiple counting of any of the aggregates. Frame grabber installed under Windows 3.11 was used to grab and digitize the chosen frames of the recordings. SigmaScan Pro automated image analysis software (SigmaScanPro, 1995) was used to determine the shape, size and rise velocity of the aggregates. To determine the afore-mentioned parameters, sequences of few frames were grabbed and digitized for various observation times. Identical procedure was always applied in image analysis of the grabbed frames to determine area, Feret diameter, and shape factor of the aggregates. Feret diameter (d_F), or the equivalent circular diameter (Russ, 1995) is the diameter of a fictitious circular object that has the same area as the irregular object being measured. Shape factor (SF) was used as a quantitative description of non-sphericity of the aggregates. A perfect circle has a shape factor of unity, and a line has a shape factor approaching zero.

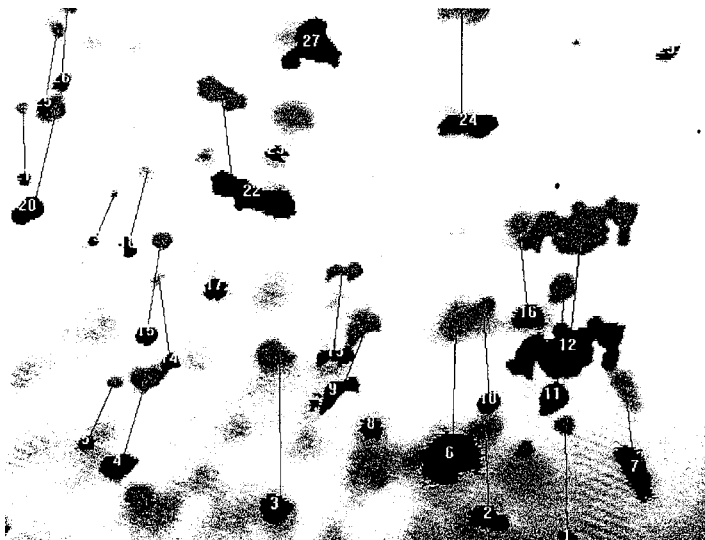


Fig. 2. An example of frame illustrating changes in aggregate positions within time interval of $\Delta t = 1/30$ s.

Rys. 2. Przykładowa klatka video pokazująca zmiany pozycji agregatów w czasie $\Delta t = 1/30$ s

To determine an aggregate rise velocity, frame “ $i + 1$ ” was added to frame “ i ” after processing every frame using the SigmaScan Pro automated image analysis software. As a result of this addition two subsequent positions of an aggregate within a time interval of $\Delta t = 1/30$ s were obtained on frame “ i ”, and the distance between two positions of every aggregate was measured. Figure 2 shows an example of such frame “ i ” and the distance measured between subsequent positions of every aggregate present on frame “ $i + 1$ ”. The velocity U of an aggregate was calculated as:

$$U = \frac{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}}{\Delta t} \quad (1)$$

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

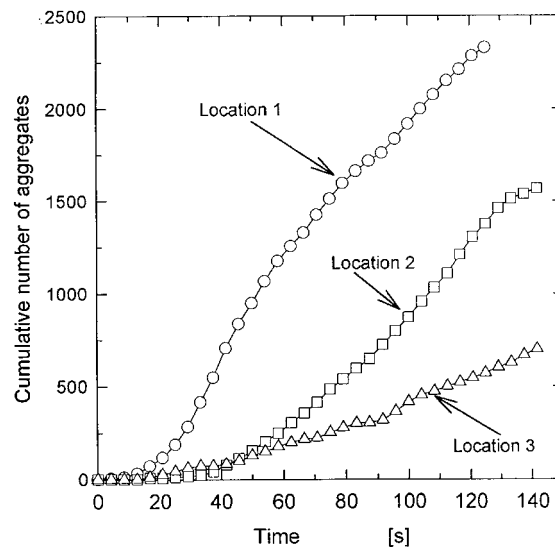


Fig. 3. Cumulative numbers of aggregates counted as a function of observation time for three different radial locations at the separation vessel
Rys. 3. Sumaryczna liczba zliczanych agregatów w funkcji czasu obserwacji dla trzech różnych radialnych pozycji w komorze flotacyjnej

RESULTS AND DISCUSSION

Flux of the aggregates to froth

Figure 3 presents the cumulative number of the aggregates floating to the froth layer as a function of the observation time for three different radial locations in the

PSV. Here, the observation time is the time elapsed from the moment when the first bubble was recorded. It is seen that the cumulative number of the aggregates floating to the froth layer was strongly depended on the radial location in the PSV. The highest counted number of the aggregates reporting to the froth layer was found at location 1, i.e. 0.9 m from the center of the PSV, and the lowest value was observed at location 3, i.e. at a point 2.3 m from the PSV center and only 0.3 m from the PSV wall. For example for the observation time $t = 120$ s the ratio of the number of aggregates at the location 1 to that at the location 2 was 1.7, while for the locations 1 and 3 that ratio was 4.1.

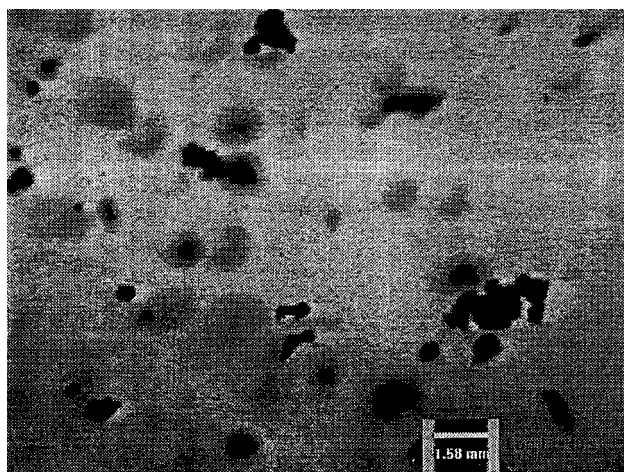


Fig. 4. Bitumen–air aggregates at location 1 and time of observation 40.4 s
Rys. 4. Agregaty bitumin–bąńka powietrza w lokalizacji 1 i po czasie obserwacji 40,4 s

The results shown in Fig. 3 indicate that the performance of the tested separation vessel was not the best one possible because recovery differed significantly in various areas of the vessel. The majority of bitumen reported to the froth layer was in the vicinity of location 1. This uneven performance of the separation vessel was most probably caused by an uneven feed distribution over the vessel area (the feed was supplied to the central area of the PSV). An independent froth production rate measurements (Malysa et al., 1998a), hereafter called macroscopic measurements, showed that the ratio of froth production rate at location 1 relative to location 2 was 1.9, and location 1 relative to location 3 was 4.1. Thus, these results are in good agreement with the Luba tube measurements and confirm the dependence of the froth production on radial location in the vessel.

Shape and size of the aggregates

Shape and size of the bitumen–air aggregates found inside the separation vessel are shown in Fig. 4 presenting a frame grabbed from the video recording at location 1

for time of observation $t = 40.4$ s. An image of a rod of 1.58 mm diameter was inserted into the frame shown in Fig. 4 to show the absolute dimensions of the aggregates. Two important features can be observed immediately: i) the overwhelming majority of the aggregates had irregular, non-spherical shapes, and ii) a wide range of aggregate size is present.

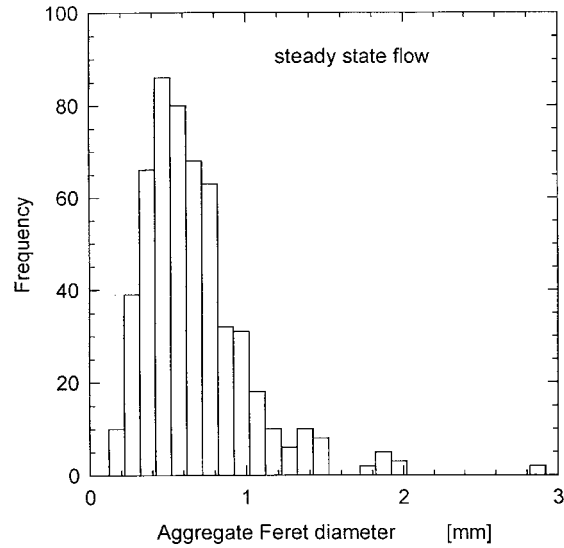


Fig. 5. Histogram of aggregate Feret diameters under steady state flow conditions
 Rys. 5. Histogram średnic Fereta agregatów przy przepływie w stanie stacjonarym

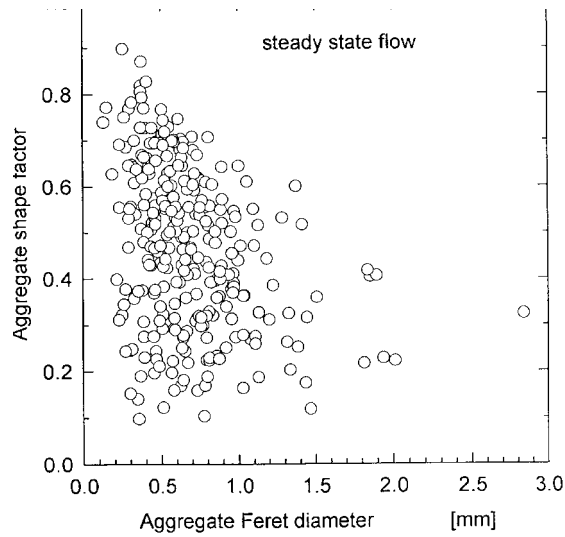


Fig. 6. Aggregate shape factor as a function of the Feret diameter
 Rys. 6. Parametr kształtu agregatów w funkcji ich średnicy Fereta

Figure 5 shows the distribution of the aggregate size floating to froth layer in location 1. The histogram presents values of the Feret diameter measured for aggregates on various frames within observation period of 15–40 s. A wide range of the aggregate size from 0.13 to 2.84 mm was found but the majority of the aggregates had Feret diameters from 0.4 to 0.8 mm (see Fig. 5). The average value of the Feret diameter was found to be 0.68 ± 0.35 mm.

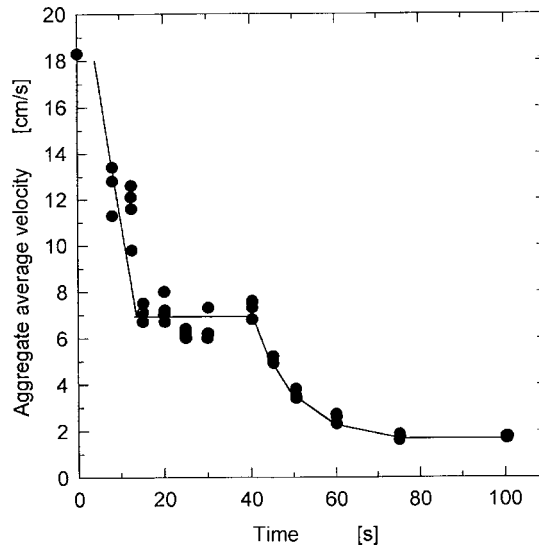


Fig. 7. Aggregate average velocity as a function of the observation time
 Fig. 7. Średnia prędkość agregatów w funkcji czasu obserwacji

Figure 6 shows the shape factor values versus the aggregate dimensions and illustrates high fluctuations in the aggregates shape. The aggregate shape factor, as shown in Fig. 6, varied from 0.1 to 0.9, i.e. fluctuated practically over the whole range of the shape factor values (shape factor can vary from 0 to 1), particularly, for the case of the smallest aggregates (Feret diameter of an order 0.2–0.5 mm). On the other hand a tendency for larger aggregates to have more irregular shape can be observed. The average value of the aggregate shape factor was 0.47 ± 0.18 , indicating a very high degree of non-sphericity.

Rise velocity of the aggregates

The average aggregate rise velocity was obtained by measuring rise velocity for every aggregate present on frames “*i*” and “*i* + 1”, or “*i*” and “*i*+2” and then their

mean value was calculated. Figure 7 presents the aggregate average rise velocity as a function of the observation time for location 1 in the separation vessel. It is seen from Fig. 7 that initially, the average aggregate rise velocity decreases rapidly with observation time. It reaches a plateau value of about 7 cm/s, for the observation time period of 15–40 s, and at longer observation times it decreases further down to 1.7 cm/s. The origin of the time axis of Fig. 7 is related to the “sampling” procedure used in the experiments.

The distance from the tube opening to the point of observation was ca. 165 cm. Thus, the aggregates needed some time to reach the point of observation after the tube was opened and the time lapse depended on the aggregate velocity. As a result of the wide spectrum of aggregate velocities, and long distance from the tube entrance to the point of observation, separation of aggregates, according to their individual velocities, took place. The fastest aggregates reached the area of observation first. With prolonged observation time, the slower aggregates reached the point of observation as well. This led to the emergence of a steady state flow period. When the tube was closed the source of the aggregate flow ceased and the observed aggregate average velocity started to decrease due to the lack of the whole spectrum of aggregate velocities. Here again the fastest aggregates, contained inside the tube, were the first to pass through the observation area and with prolonged time of observation there were only slower and slower aggregates to be recorded. Therefore, the observed aggregate average velocity started to decrease after closing the Luba tube.

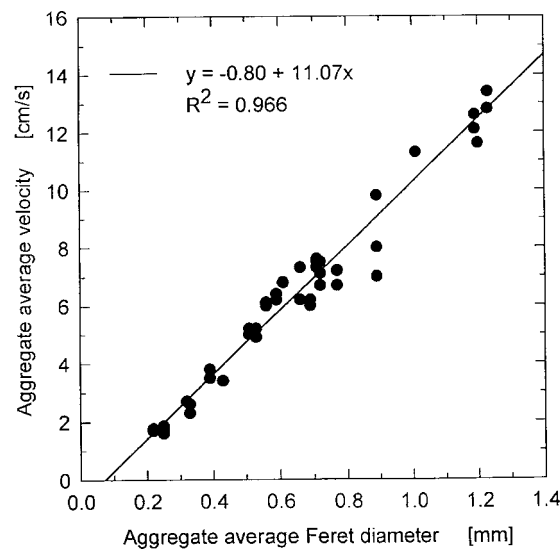


Fig. 8. Aggregate average velocity as a function of the average Feret diameter
Rys. 8. Średnia prędkość agregatów w funkcji wartości średniej średnicy Fereta

As described above, the time of observation was denoted as the time elapsed from the moment the first bubble was recorded to pass through the observation field. It was found that the velocity of the “fastest aggregate” was 18.3 cm/s (see Fig.7). It means that the real moment of the tube opening was earlier by 9 s ($165 \text{ cm}/18.3 \text{ cm s}^{-1}$). It is also worth to point out that the planned period of the Luba tube to be opened was 30 s and fairly constant aggregate average velocity (a plateau on the velocity vs. time dependence in Fig. 7) was found for the observation time from 15 to 40 s, i.e. for the time period of 25 s. Taking into account that the Luba tube opening mechanism was operated manually the agreement is remarkably good.

Figure 8 presents a correlation between the aggregate average velocity and Feret diameter. Values of the average Feret diameter were determined in a similar manner as for the aggregate average velocity, i.e. on a given frame, the Feret diameter of every aggregate present was measured and then the mean value was calculated. Figure 8 shows that the experimental data of aggregate velocity are linearly correlated with the Feret diameter. The larger aggregates had higher velocity, thus leading to an increased bitumen transport to the froth layer. A higher rise velocity means that the aggregate contained more air. This is in agreement with the observation that the largest aggregates consisted of a few air bubbles interconnected by a bitumen entity.

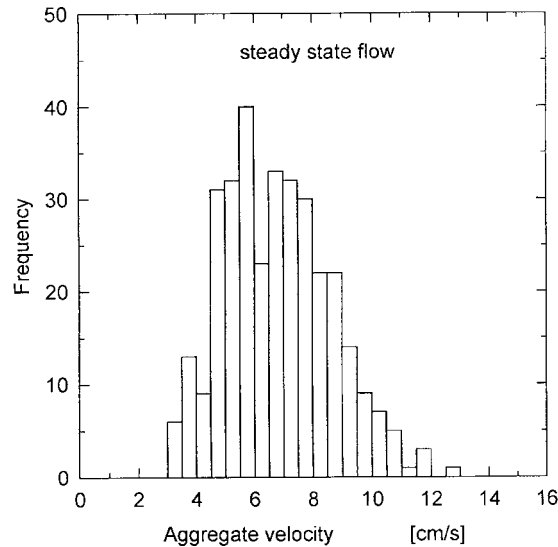


Fig. 9. Histogram of the aggregate velocities under steady state flow conditions
Rys. 9. Histogram prędkości agregatów przy przepływie w stanie stacjonarym

Figure 9 presents a velocity histogram of the velocities of individual aggregates under the steady state flow conditions. A wide range of the aggregate velocities from 3 to 12.6 cm/s was measured. However, the majority of aggregates floated with a velocity ranging from about 5 to 9 cm/s. The average aggregate rise velocity under steady state flow conditions was found to be $6.8 \pm 1.8 \text{ cm/s}$, and this value can be considered as one of the

most characteristic parameter describing bitumen–air aggregate flow in the separation vessel.

Mass of solids in the aggregates

Any bubble–solids aggregate floating to the froth layer consists of an air bubble and attached grain or a few grains. Gas bubble is a carrier transporting the attached material which generally has higher density than a continuous phase. Thus, the aggregate apparent density ρ_{aggr} should be larger than air density ρ_{air} and smaller than density of the continuous medium. The total mass of any aggregate M_{aggr} is a sum of the mass of air M_{air} and the mass of solids M_{sd} contained in the aggregate, i.e:

$$M_{\text{aggr}} = M_{\text{air}} + M_{\text{sd}} \quad (2)$$

Solids attached to an air bubble can show all variety of shapes. Similarly air bubbles can be deformed to different degree depending on their dimensions and amount of solids attached to them. The only simple way of description their shape is to use their equivalent spherical diameter, i.e. the diameter of a fictitious spherical object which would have the same volume as the irregular object being considered. Using this notion a mass of the aggregate can be expressed as:

$$M_{\text{aggr}} = \frac{\pi d_{\text{aggr}}^3 \rho_{\text{aggr}}}{6} \quad (3)$$

where d_{aggr} is the aggregate equivalent spherical diameter. Similarly

$$M_{\text{air}} = \frac{\pi d_{\text{air}}^3 \rho_{\text{air}}}{6} \quad (4)$$

and

$$M_{\text{sd}} = \frac{\pi \rho_{\text{sd}} (d_{\text{aggr}}^3 - d_{\text{air}}^3)}{6} \quad (5)$$

where ρ_{sd} is the solids density and d_{air} is the equivalent spherical diameter of air contained in the aggregate. Using Eqs. (2)–(5) the bubble diameter d_{air} can be expressed as:

$$d_{\text{air}} = d_{\text{aggr}} \left(\frac{\rho_{\text{sd}} - \rho_{\text{aggr}}}{\rho_{\text{sd}} - \rho_{\text{air}}} \right)^{1/3} \quad (6)$$

and the mass of solids M_{sd} as:

$$M_{sd} = \frac{\pi}{6} \rho_{sd} d_{aggr}^3 \left(1 - \frac{\rho_{sd} - \rho_{aggr}}{\rho_{sd} - \rho_{air}} \right) \quad (7)$$

Solids density is normally easily available and thus, the aggregate diameter and its apparent density are the only additional data needed to calculate from Eq. (7) the mass of solids contained in an aggregate. Taking into account that normally $\rho_{air} \ll \rho_{sd}$

$$M_{sd} = \frac{\pi}{6} d_{aggr}^3 \rho_{aggr} \quad (8)$$

It is worth to point out here that M_{sd} in Eq. (8) is independent of the solids density. Thus, in the case when solids density is not available then this approximate relationship can be used to evaluate the mass of solids in an aggregate.

The apparent density of an aggregate can be found by calculation density difference which caused lowering velocity of unloaded air bubble to the measured velocity of a bubble–solids aggregate of identical dimension. Relationship describing velocity of unloaded air bubble is the “reference state” needed to determine the mass of solids contained in the aggregate. Thus, values of the quantities determined will depend on a choice of the “reference state”.

According to Yoon and Luttrell (1989) the range of Reynolds numbers encountered for the size of bubbles typically employed during flotation fall into a range of 0.2 to 100. There is no available a general relationship describing bubble velocity for all flow conditions encountered in a flotation cell. Thus, empirical relationships describing i) motion of unloaded contaminated bubbles (Clift et al., 1978), and ii) unloaded clean bubbles, i.e. without any surface active contaminants adsorbed (Masliyah et al., 1996), were used as a “reference state” to evaluate mass of bitumen contained in the aggregates. These two relationships were also used to cover a wider range of the aggregate size and to illustrate how a choice of the “reference state” can affect the evaluated mass of solids and air in an aggregate.

Assuming gravity acceleration $g = 981 \text{ cm/s}^2$, viscosity $\mu = 0.01 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$, surface tension $\sigma = 60 \text{ mN/m}$, and density $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ of continuous medium, the velocity U of unloaded contaminated bubbles (Clift et al., 1978), can be expressed as a function of bubble diameter and the density difference, $\Delta\rho$, between dispersed and continuous phases:

$$U = 49.29 \Delta\rho^{0.495} d^{0.514} - 0.298 / \Delta\rho^{0.149} d \quad (9)$$

where the bubble diameter d is expressed in cm, and U in cm/s. Equation (9) is valid for bubble diameters d :

$$0.052 \leq d \leq 0.28 \text{ cm} \quad (10)$$

and will be hereafter referred to as Model A.

For the case of non-contaminated freely rising air bubble, its velocity can be expressed as (Masliyah et al., 1994):

$$U = 9.04 \Delta\rho^{0.5} d^{0.5} \left(\frac{Re}{1 + 0.077 Re^{0.65}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

where Re is the Reynolds number. Equation (11) is valid for $Re < 130$ and will be used as a second “reference state” and called further as Model B.

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 Eq. (9) (Model A) and Eq. (11) (Model B) in respect to $\Delta\rho$. Next, the mass of bitumen was calculated (Eq.7) using values of the aggregate apparent density obtained on a basis of the both models.

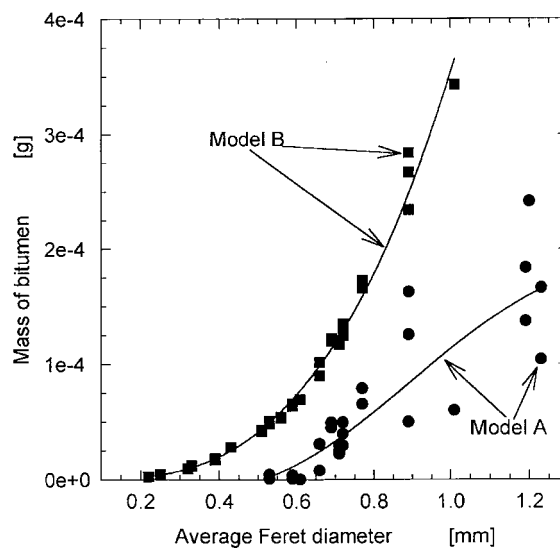


Fig. 10. Comparison of the mass of bitumen in an aggregate calculated on the basis of relationships describing velocity of unloaded contaminated (Model A) and clean (Model B) air bubbles.

Points show the mass of bitumen obtained from the measured individual data points, while lines show the values obtained on the basis of the regression line fitted to the measured velocity data. Rys. 10. Porównanie mas bituminu w agregatach obliczonych na podstawie zależności opisujących prędkości baniek w zanieczyszczonej surfaktantem (Model A) i czystej wodzie (Model B). Punkty pokazują masę bituminu obliczoną na podstawie pojedynczych zmierzonych wartości, natomiast linie pokazują wartości uzyskane na podstawie linii regresji dopasowanych do zmierzonych wartości prędkości agregatów

Figure 10 presents the mass of bitumen contained in the bubble-bitumen aggregate as a function of the aggregate average Feret diameter obtained from Models A and B, i.e. for the cases when relationships describing motion of unloaded contaminated and

clean air bubbles were used, respectively, as a “reference state”. Points of Figure 10 show the mass of bitumen calculated from the measured velocity values, while the full line shows the aggregate apparent density calculated on the basis of the regression line fitted to the measured velocity values of the aggregates. It is seen in Fig. 10 how important is the choice of a “reference state”. Absolute values of the mass of bitumen calculated from Model A are lower than those calculated on the basis of Model B because velocity of unloaded air bubbles rising in pure water is higher than in the presence of a surface active contamination (Levich, 1962). However, the both models lead to obtaining a similar order of magnitude of the mass of bitumen contained in an aggregate and the both models show that the mass of bitumen contained in an aggregate increases with increasing aggregate diameter.

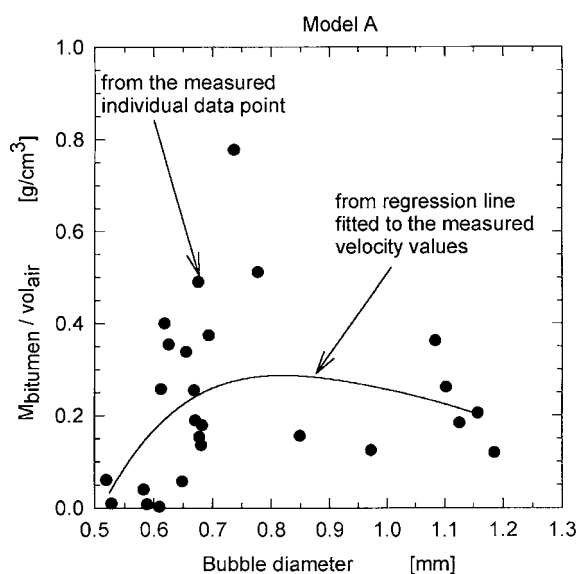


Fig. 11. Dependence of the mass of bitumen per unit volume of air ($M_{\text{bitumen}}/V_{\text{air}}$) on the equivalent diameter of air bubble associated with an aggregate – Model A
 Rys. 11. Zależność masy bituminu na jednostkę objętości powietrza zawartego w agregacie ($M_{\text{bitumen}}/V_{\text{air}}$) od równoważnej średnicy bańki tworzącej agregat bitumin–bańka – Model A

In flotation some surface active contamination are always expected to be present. Therefore, Model A seems to be a more appropriate choice as a “reference state” for evaluation of the mass of solids in floating aggregates. However, Model A cannot be applied for small aggregates. As far as we are aware, there is no available relationship describing motion of unloaded contaminated bubbles as $d \rightarrow 0$. In this situation, applying for small aggregates the relationship describing velocity of unloaded non-contaminated bubble (Model B) seems to be the only reasonable solution. 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 diameters smaller than 0.6 mm.

Collisions, attachment and detachment of grains to bubbles in a separation vessel is a stochastic process. Therefore, bubbles can be loaded to different extend with solids. This can be noticed in Fig. 10 where significant fluctuations in the mass of bitumen determined directly from the measured individual aggregate velocity values can be observed. Using regression line values of the aggregate velocity vs. its dimension leads, as could be expected, to a smooth dependence of the mass of bitumen contained in the aggregate on its average Feret diameter. This is shown by a full lines in Fig.10.

Every aggregate consists of bitumen and air, where the air bubble acts as a carrier. A ratio of mass of bitumen per unit volume of air contained in an aggregate can be a useful information regarding the bubble diameter that is most effective in bitumen transport to the froth layer, i.e. carrying the largest amount of bitumen per unit air volume. Equivalent diameter of an air bubble associated with a bitumen–air aggregate can be obtained using Eq. 4. Figure 11 shows a dependence of the mass of bitumen per unit volume of air ($M_{\text{bitumen}}/V_{\text{air}}$ - calculated on the basis of Model A) on the equivalent diameter of air bubble associated with an aggregate. Here again points show the ($M_{\text{bitumen}}/V_{\text{air}}$) values obtained directly from the measured individual velocity values, while the line was obtained using the aggregate velocity values from the regression line. The ($M_{\text{bitumen}}/V_{\text{air}}$) values fluctuated from zero to almost 0.8 with the mean of 0.20 ± 0.19 g of bitumen being carried by 1 cm^3 of air contained in an aggregate. Data obtained on the basis of the regression line fitted to the measured aggregate velocity values indicate that there seems to be an optimum size range of air bubbles (from ca. 0.65 to 1.1 mm) for which a highest mass of bitumen was transported by a unit volume of air.

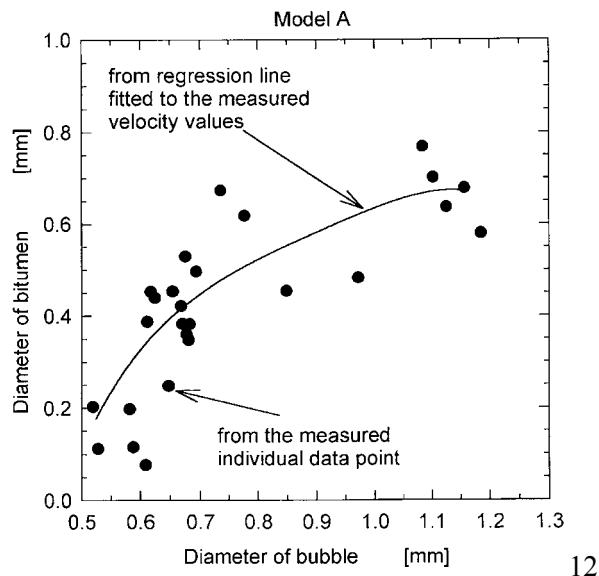


Fig. 12. Equivalent diameter of a bitumen particle as a function of an equivalent diameter of air bubble associated with an aggregate – Model A
Rys. 12. Równoważna średnica cząstki bituminu w funkcji równoważnej średnicy bańki tworzących agregat (bitumin–bańka) – Model A

Finally, an equivalent diameter of bitumen material contained in the aggregate can also be calculated on a basis of the mass of bitumen and its density. Figure 12 presents comparison of equivalent diameters of bitumen particle and air bubble making-up a bitumen–air aggregate. It is seen in Fig. 12 that the equivalent diameter of bitumen contained in an aggregate is smaller but 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 Lutrell, 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 bitumen low density, larger bitumen particles can be carried out by air bubbles.

CONCLUSIONS

The visualization technique described in this presentation can be easily applied for study of bubble–grain aggregate flow in various mineral flotation cells. Size, shape, rise velocity and number of the aggregates floating to the froth layer at a given location of the separation vessel can be determined using the Luba tube and performing the data analysis presented above. Measurements of the aggregate flux in various areas of a separation vessel can provide information regarding possibility of improving the performance of a flotation cell.

It was found in studies of bubble–bitumen aggregates transport in low energy extraction process of oilsands that the bitumen was transported to the froth layer in a form of irregular entities attached to air bubbles. A wide range of the bitumen–air aggregate sizes (from 0.13 mm to 2.84 mm) was observed with an average Feret diameter, i.e. an equivalent circular diameter of 0.68 ± 0.35 mm. Under steady state flow conditions the average aggregate rise velocity was 6.8 ± 1.8 cm/s with velocities ranging from 3.0 to 12.6 cm/s for individual bubble–bitumen aggregates. The flux of the bitumen–air aggregates was different in various areas of the separation vessel which indicates that performance of the vessel was not the best possible.

A method for the evaluation of mass of solids contained in an air–solids aggregate rising inside a separation vessel to the froth layer was presented. It was shown that the aggregate rise velocity and its dimension were the only experimental data needed to determine the composition of the bitumen–air aggregate. Relationship describing rise

velocity of unloaded air bubble of identical dimensions was used as a “reference state”.

Financial support of NSERC Industrial Research Chair in Oil Sands (University of Alberta) and Syncrude Canada Ltd. is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- CLIFT R., GRACE, J.R., WEBER, M.E., 1978, *Bubbles, drops and particles*, New York, San Francisco, London, Academic Press, chap. 9, 221.
- LEVICH V.G., 1962, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., chap. VIII, 395.
- MAŁYSA K., NG S., CYMBALISTY L., CZARNECKI J., MASLIYAH J., 1998a, *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. (to be published).
- MAŁYSA K., NG S., CZARNECKI J., MASLIYAH J., 1998b, *A method of visualization and characterization of aggregates flow inside a separation vessel. II. Composition of the air-bitumen aggregates*, Intern. J. Mineral Process. (to be published).
- MASLIYAH J.H., JAUHARI R., GRAY M.R., 1994, *Drag coefficient for air bubbles rising along an inclined surface*, Chem. Engin. Sci., 49, 1905–1911.
- MASLIYAH J.H., JAUHARI R., GRAY M.R., 1996, *Rise velocities of air bubbles along an inclined surface* [In:] N. Cheremisinoff (Ed.) *Advances in Engin. Fluid Mech.*, Mixed-Flow Hydrodynamics, chap. 25.
- RALSTON J., 1992, *The influence of particle size and contact angle in flotation*, [In:] *Colloid chemistry in mineral processing*, Laskowski, J.S. and Ralston, J. (Eds.), Elsevier, chap. 6, 203.
- RUSS J.C., 1995, *The image processing handbook*, 2nd Edition, CRC Press, Inc., 511.
- SigmaScanPro automated image analysis software. User's manual*, Copyright 1993–1995, Jandel Corporation.
- TRAHAR W.J., 1981, *A rational interpretation of the role of particle size in flotation*, Intern. J. Mineral Process., 8, 289–327.
- YOON R-H., G.H. LUTRELL G.H., 1989, *The effect of bubble size on fine particle flotation*, Mineral Process. Extractive Metall. Review, 5, 101.

Małysa K., Ng S., Czarnecki J., Masliyah J., Metoda pomiaru i analizy rozmiarów, kształtu, prędkości wznoszenia i rozmiarów agregatów flotacyjnych wpływających do warstwy piany. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 91–108 (w jęz. angielskim)

Przedstawiono metodę pomiaru i analizy rozmiarów, kształtu oraz prędkości wznoszenia i składu agregatów flotacyjnych bańka–ziarna wpływających wewnątrz komory flotacyjnej do warstwy piany. Strumień agregatów bańka–ziarno płynących wewnątrz komory flotacyjnej był monitorowany przy pomocy urządzenia nazwanego *Luba tube*. Zasada działania aparatu Luby polega na wyprowadzeniu powyżej warstwy piany strumienia agregatów płynących do tej warstwy piany. Kiedy cylinder napełniony wodą jest szczelnie przykryty, obrócony i zanurzony do szerszego pojemnika z wodą, wtedy także po usunięciu tego szczelnego przykrycia słup wody w cylindrze może być znacznie powyżej poziomu cieczy w szerokim pojemniku. Jeżeli pod ten otwarty koniec cylindra napłyną bańki lub agregaty flotacyjne to będą one wypływać do góry wewnątrz cylindra i ich przepływ może być obserwowany i rejestrowany powyżej brzegów szerokiego pojemnika (komory flotacyjnej) wypełnionego cieczą (pulpą). Wykonano badania agregatów bańka–bitumin wpływających do warstwy piany

wewnątrz komory flotacyjnej o średnicy 5,2 m używanej w pilotowej instalacji (100 ton/godz.) do opracowania niskoenergetycznego procesu przeróbki piasków roponośnych. Wyznaczono rozmiary, kształt oraz prędkości wznoszenia i zawartości części stałych w agregatach bańka-bitumin wypływających do warstwy piany oraz strumienie agregatów w różnych punktach komory flotacyjnej. Stwierdzono, że bitumin był transportowany do warstwy piany w postaci nieregularnych cząstek przyczepionych do baniek. Rozmiary agregatów bańka-bitumin były w zakresie od 0,13 do 2,84 mm, przy czym wartość średnia średnicy Fereta, tj. równoważnej średnicy kołowej, wynosiła $0,68 \pm 0,35$ mm. W warunkach stanu stacjonarnego średnia prędkość wznoszenia agregatów bańka-bitumin wynosiła $6,8 \pm 1,8$ cm/s, przy czym obserwowano prędkości agregatów od 3,0 do 12,6 cm/s. Obliczono masy bituminu zawartego w agregatach bańka-bitumin w oparciu o wyznaczone rozmiary i prędkości ich wypływania oraz używając literaturowe zależności opisujące prędkości baniek w zanieczyszczonej surfaktantem (Model A) i czystej wodzie (Model B). Masa bituminu zawarta w badanych agregatach była rzędu od 10^{-6} do 10^{-4} g w zależności od rozmiarów agregatu. Wyznaczone równoważne średnice cząstek bituminu i baniek gazowych tworzących agregaty były podobnej wielkości w zakresie 0,2–1,2 mm. Strumień agregatów płynących do warstwy piany był różny w różnych punktach komory flotacyjnej. Najwięcej agregatów wypływało do warstwy piany w pobliżu środka (lokalizacja 1 – $r = 0,9$ m), a najmniej w pobliżu ścian (lokalizacja 3 – $r = 2,3$ m) komory flotacyjnej. Stosunek liczby agregatów płynących do warstwy piany w lokalizacjach 1 i 3 wynosił 4,1 : 1. A zatem nie cała powierzchnia badanej komory flotacyjnej była wykorzystana równie efektywnie, co najprawdopodobniej było związane z nierównomiernym rozłożeniem nadawy w komorze.

Janusz J. LEKKI*

TERMODYNAMICZNY OPIS I FLOTOMETRYCZNA OCENA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU

Przedstawiono termodynamiczny opis związków powierzchniowych ksantogenianu. W oparciu o ten opis przeanalizowano dostępne dane literaturowe flotowalności minerałów siarczkowych w funkcji potencjału. Pokazano korelacyjną zależność pomiędzy stopniem pokrycia kolektorem ich powierzchni a uziarnieniem i gęstością flotowanych ziaren wykazując celowość uwzględniania tego parametru dla precyzyjnego opisu wpływu związków powierzchniowych ksantogenianu oraz ksantogenianów metali lub dwuksantogenu na flotację.

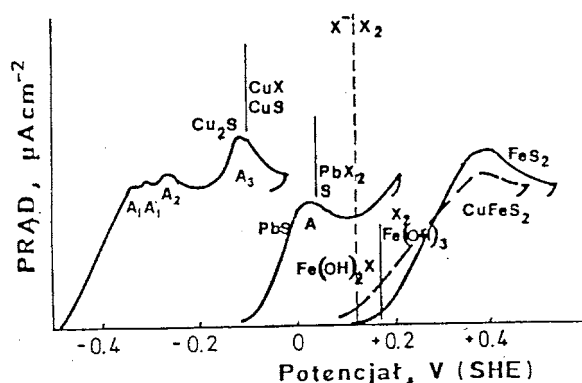
WPROWADZENIE

Rezultatem elektrochemicznych badań procesu sorpcji ksantogenianu na rtęci (Pomianowski, 1967), galenie (Woods, 1971) oraz chalkozynie (Kowal, Pomianowski, 1973) było wykazanie, że proces związywania ksantogenianu do produktu powierzchniowego zachodzi przy potencjałach niższych od potencjałów równowagowych tworzenia faz ksantogenianów odpowiednich metali. Przeprowadzenie flotacji minerału w funkcji potencjału redox (E_{Pt}) (Guy, Trahar, 1984) potwierdziło pogląd Pomianowskiego o decydującym znaczeniu związków powierzchniowych we flotacji. Praca ta cytowana we wszystkich opracowaniach przeglądowych oraz monografiach zapoczątkowała podobne badania na innych minerałach siarczkowych.

Dla wyjaśnienia otrzymanych krzywych: uzysk–potencjał analizowano termodynamikę układów prowadzących do powstania fazy ksantogenianu Pb (II) lub Cu (I) w reakcjach elektrochemicznych prowadzących do powstania stabilnych (SO_4^{2-}) produktów utleniania siarki siarczkowej lub metastabilnych (S lub $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Najpełniej termodynamikę tych układów opisują diagramy Eh–pH z bilansem masy, pozwalającym obliczyć procentową zawartość fazy ksantogenianu metalu (Pallson, Forsberg, 1988). Zestawienie takich obliczeń z wynikami flotacji pokazało dobre

*Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-101 Gliwice.

dopasowanie górnego limitu flotacji czyli depresji przy wysokich potencjałach. Dla wyjaśnienia dolnego limitu flotacji czyli szybkiego wzrostu flotacji przy niskich potencjałach przyjmowano korelowanie krzywej uzysku z woltamperogramem na którym pojawia się tzw. przedpik świadczący o zachodzeniu reakcji powierzchniowej – sorpcji rodnika. Sytuację ilustruje rys. 1, na którym zebrano woltamperogramy z pracy Nowaka (1990), Chmielewskiego i Lekkiego (1989) oraz Lekkiego i Chmielewskiego (1990).



Rys. 1. Krzywe anodowe na chalkozynie (Nowak, 1990), galenie (Chmielewski, Lekki, 1989), pirycie (Lekki, Chmielewski, 1990) oraz chalkopirycie (Chmielewski, Lekki, 1993) w roztworze ksantogenu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ (Cu₂S – pH = 8, pozostałe siarczki pH = 9,2)

Na rysunku tym jest widoczne, że reakcje objętościowe prowadzące do utworzenia faz ksantogenianów metali tj. CuX na chalkozynie i PbX₂ na galenie (proste pionowe na rys. 1) poprzedzają reakcje powierzchniowe: A₁, A₁' i A₂ na chalkozynie oraz A na galenie. Elektrochemiczne procesy związkiwania ksantogenu na chalkozynie i galenie jako jedno i dwuelektronowe mogą zachodzić. Krzywe woltamperometryczne na elektrodach chalcocynowej i galenowej pokazują, że procesy te są odwracalne. Na krzywych anodowych obserwuje się przedpiki adsorpcyjne zaś na krzywych katodowych piki świadczące o desorpcji utworzonych związków powierzchniowych. Diagramy Eh-pH nie ujmują związków powierzchniowych ksantogenu. Dlatego w pracach bilansujących rezultaty badań elektrochemicznych w tym podsumowaniach Guy'a i Trahara (1985) oraz Woodsa i Richardsona (1986) zestawiane są dane flotacyjne i woltamperogramy otrzymane przy stężeniach ksantogenu różniących się o trzy rzędy wielkości.

Na elektrodach sporządzonych z minerałów siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo zachodzi jedynie elektrochemiczny proces utleniania jonów ksantogenu do dwuksantogenu (prosta przerywana na rys. 1 pokazuje równowagę tej reakcji dla stężenia ksantogenu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³).

Wyjaśnienie flotowalności minerałów siarczkowych wymaga termodynamicznego opisu związków powierzchniowych ksantogenu. Jeżeli dysponuje się jedynie wynikami badań woltamperometrycznych można łatwiej związywanie ksantogenu do produktu powierzchniowego charakteryzować przesunięciem przedpiku woltamperometrycznego względem piku reakcji objętościowej – model faz adsorpcyjnych Hepelów i Pomianowskiego (1973). Model ten jest uproszczonym zapisem równowagi pomiędzy powierzchnią a roztworem. Związek powierzchniowy traktowany jest jak faza pokrywająca powierzchnię w nieznanym stopniu. W oparciu o ten model przedstawiono reakcje powierzchniowe na chalkozynie i galenie w postaci równań uwzględniających stężenie ksantogenu (Lekki, 1992).

Pomianowski (1967 i Leja, 1973) pokazali wieloetapowość tworzenia związku powierzchniowego. W pierwszym etapie zachodzi sorpcja jonu ksantogenu bez przeniesienia ładunku, w drugim przeniesienie ładunku. Trzeci etap to reakcja sorbowanego rodnika z jonem ksantogenu prowadząca do powstania fazy ksantogenu metalu.

Jeżeli przyjąć za Woodsem (1971), że związek powierzchniowy jest rodnikiem, wtedy chemisorpcja ksantogenu na chalkozynie (Woods i in., 1990) i galenie (Buckley i Woods, 1994) może być opisana izotermą Frumkina adaptowaną przez Schultze'go (1980) dla przeniesienia ładunku w procesie chemisorpcji.

$$\Theta/(1 - \Theta) \exp(g\Theta) = K [X^-] \exp(\gamma EF/RT) \quad (1)$$

Dla chalkozynu (Woods i in., 1990) oraz Buckley i Woods (1994) otrzymali wartości g , K oraz γ podane w tabeli 1.

Tabela 1. Wyznaczone w pracach (Woods i in., 1990), (Buckley, Woods, 1994) wartości g , K oraz γ dla chalkozynu i galeny

Minerał	g	K	γ	Źródło
Cu ₂ S	4	8,4·10 ⁹	1,6	Woods i in., 1990
PbS	5	2,2·10 ⁴	1,4	Buckley, Woods, 1994
PbS(a)	8	5,8·10 ³	1,4	Buckley, Woods, 1994

Podany w tabeli 1 termodynamiczny opis dotyczy dwóch pierwszych etapów chemisorpcji.

Jeśli natomiast przyjmie się za Nowakiem (1993), że produktem jest kompleks powierzchniowy, którego sorpcję opisuje izoterma Frumkina, wtedy opis ten dotyczy końcowego produktu na powierzchni i dobrze wyjaśnia dotychczas zebrane fakty eksperymentalne dla galeny (Lekki, 1997). Niezależnie od mechanizmu tworzenia takiego związku zakłada się sorpcje form rozpuszczalnych: CuX(aq), PbX₂(aq) oraz Fe(OH)₂X(aq) na powierzchni z utworzeniem kompleksów powierzchniowych: CuX·CuS (na chalkozynie), PbX₂·2PbS (na galenie), Fe(OH)₂X·FeS₂ (na pirycie i

markazyście), $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$ (na chalkopirycie) oraz $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (na bornicie). Założenie takie pozwala opisać równowagę izotermą adsorpcji.

Przyjmując opis związku powierzchniowego ksantogenianu jako kompleksu powierzchniowego (Lekki, 1997) oraz założenia takie jak przy konstrukcji diagramów równowag metastabilnych (Lekki, 1990), otrzymuje się ogólną zależność:

$$\Theta(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(nE_F F/RT) \quad (2)$$

opisującą stopień pokrycia kompleksem powierzchniowym powierzchni minerału w funkcji potencjału i stężenia reagentów.

Korzystając z danych pomiarowych Leppinena i Rastasa (1986) oraz Leppinena i Mielczarskiego (1996) w pracy Lekkiego (1997) wyznaczono stałe proponowanej izotermy dla galeny. Gephard i in. (1985) podali wyznaczoną eksperymentalnie zależność stopnia pokrycia chalkozynu i pirytu ksantogenianem etylowym w funkcji potencjału. Przyjmując, iż pełne pokrycie powierzchni chalkozynu ksantogenianem etylowym odpowiada potencjałowi równowagowemu wydzielenia fazy CuX natomiast pokrycie już 1/3 powierzchni pirytu odpowiada potencjałowi równowagowemu wydzielenia fazy $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$, obliczono stałe w równaniu (2). Z pracy Nowaka (1990) wynika, że dla siarczków miedzi różniących się składem stechiometrycznym przesunięcie piku adsorpcyjnego względem potencjału reakcji objętościowej jest stałe. Prowadzi to do wniosku, że wartość potencjału E_F w równaniu (2) zależy jedynie od wartości potencjału standartowego analogicznej reakcji objętościowej tego minerału z ksantogenianem co pozwala oszacować stałe K w równaniu (2) dla markazytu, chalkopiryty i bornitu oraz kowelinu. Stałe izotermy wyznaczone z danych pomiarowych dla Cu_2S , PbS i FeS_2 oraz oszacowane dla markazytu, chalkopiryty i bornitu oraz kowelinu podano w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone oraz oszacowane wartości a oraz K izotermy w równaniu (2) wraz z wartościami n i Q

Minerał	Kompleks powierzchniowy	Produkt utlenienia siarki	Nr izotermy	a	K	n	Q
Cu_2S	$\text{CuX}\cdot\text{CuS}$	CuS^*	1	-0,6	$8,6\cdot 10^7$	1	$[\text{X}^-]$
PbS	$\text{PbX}_2\cdot 2\text{PbS}$	S	2	-4,5	$2,1\cdot 10^9$	2	$[\text{X}^-]^2$
PbS	$\text{Pb}(\text{OH})\text{X}\cdot 2\text{PbS}$	S	3	-4,5	$5,0\cdot 10^{-5}$	2	$[\text{X}^-][\text{H}^+]$
CuS	$\text{CuX}_2\cdot 2\text{CuS}$	S	4	-4,5	$7,5\cdot 10^5$	2	$[\text{X}^-]^2$
Cu_5FeS_4	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Cu_5S_4	5	-6,5	5,8	3	$[\text{X}^-][\text{H}^+]^{-2}$
CuFeS_2	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$	CuS_2	6	-6,5	$2,5\cdot 10^{-5}$	3	$[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$
$\text{FeS}_2(\text{m})$	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{m})$	S	7	-6,5	$5\cdot 10^{-8}$	3	$[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$
$\text{FeS}_2(\text{p})$	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{p})$	S	8	-6,5	$5\cdot 10^{-8}$	3	$[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$

*Wchodzi w skład kompleksu powierzchniowego.

Obecnie przyjęto, że reakcjami elektrochemicznymi ksantogenianu są procesy chemisorpcji prowadzące do powstania związków powierzchniowych z których tworzą się fazy ksantogenianu ołowiu (II) i ksantogenianu miedzi (I) odpowiednio na galenie i chalkozynie oraz utlenianie jonów ksantogenianu do dwuksantogenu na minerałach siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo. Flotacje minerałów siarczkowych w funkcji potencjału wyjaśnia się obecnością tych produktów.

Przyjęcie tworzenia kompleksów powierzchniowych ksantogenianu nie wymaga zmiany tych poglądów jako, że postulowane trójelektronowe reakcje ksantogenianu na minerałach siarczkowych zawierających żelazo nie mogą zachodzić – są jedynie zapisem sumarycznej reakcji jako elektrochemicznej. Wyjaśniają obserwowaną niewielką sorpcję ksantogenianu. Nie wyjaśniają flotacji. W niniejszej pracy pokazano, że w warunkach dominacji fazy $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ powierzchnia minerałów siarczkowych jest hydrofilna. Istnieją też przesłanki do przyjęcia hipotezy hydrofilności kompleksów powierzchniowych o budowie: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ -minerał siarczkowy zawierający żelazo. Rozkład fazy $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ oraz desorpcja kompleksów uwalnia powierzchnię na której mogą tworzyć się hydrofobowe pokrycia. Taki model dobrze wyjaśnia flotacje siarczkowych minerałów zawierających żelazo.

CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest flotometryczna ocena związków powierzchniowych ksantogenianu na minerałach siarczkowych i tym samym wykazanie konieczności uwzględniania dotychczas pomijanych w interpretacji flotacji czynników tj. uziarnienia i gęstości minerału. Dla osiągnięcia tego celu należało:

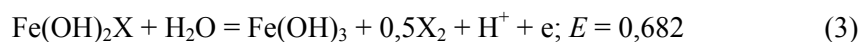
- Pokazać, że flotacja minerałów siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo jest limitowana obecnością na powierzchni hydrofilnej fazy $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ lub hydrofilnego związku powierzchniowego w przeciwieństwie do hydrofobowych faz oraz związków powierzchniowych ksantogenianu na galenie i chalkozynie.

- Wyznaczyć stopień pokrycia powierzchni ksantogenianem Θ (galeny i chalkozynu oraz wyznaczyć powierzchnię odsłanianą przez hydrofilne związki powierzchniowe $\Theta = 1 - \Theta_x$ (pirytu, markazytu, chalkopirytu oraz bornitu).

Dopiero dopasowanie izoterm adsorpcji związków powierzchniowych ksantogenianu do wyników flotacji galeny i chalkozynu lub izoterm desorpcji dla pirytu, markazytu, chalkopirytu i bornitu w funkcji potencjału umożliwia wyznaczenie 50% uzysków poszczególnych minerałów w funkcji stopnia pokrycia ich powierzchni ksantogenianem w zależności od gęstości i uziarnienia.

DIHYDROKSYKSANTOGENIAN ŻELAZA W UKŁADACH FLOTACYJNYCH

W układzie Fe–X–H₂O pojawiają się trzy fazy zawierające w swoim składzie ksantogenian, są to: FeX₃, Fe(OH)X₂ oraz Fe(OH)₂X. Ponieważ faza Fe(OH)X₂ dominuje jedynie w zakresie około 0,3 pH w konstrukcji diagramów została pominięta (Lekki, 1993). W alkalicznych roztworach, w których prowadzi się proces flotacji zakres dominacji fazy dihydroksyksantogenianu żelaza (III) jest ograniczony przez reakcje rozkładu tej fazy:



oraz



Elektrochemiczne reakcje związania ksantogenianu do dihydroksyksantogenianu żelaza (III) na bornicie, chalkopirycie, markazycie oraz pirycie jako trójelektronowe nie mogą zachodzić. Ich zapis jako reakcji elektrochemicznych jest jedynie formalny jest jednak niezbędny dla pokazania na diagramach Eh–pH. Cytowane na rys. 1 krzywe woltamperometryczne pirytu i chalkopiryty wykazują, że poniżej objętościowej reakcji X/X₂ nie obserwuje się wzrostu prądu ponad prąd utleniania tych minerałów. Natomiast gwałtowny wzrost prądu zachodzi po przekroczeniu potencjału równowagowego reakcji (3). (Prosta pionowa na rys. 1 pokazuje potencjał równowagowy tej reakcji dla pH = 9,2.) Zaproponowano hipotezę według której (Lekki, Chmielewski, 1990), (Chmielewski, Lekki, 1993) Fe(OH)₂X powstaje w jednoelektronowej reakcji roztworowej:



Gwałtowny wzrost prądu odpowiada reakcji rozkładu (3).

Spektralne (IR ATR) i dzetametryczne badania wodnych zawiesin etylowego ksantogenianu żelaza (III) pozwoliły wykazać, że Fe(OH)₂X istnieje jedynie na granicy faz FeX₃ lub X₂ (Lekki, 1997) lub na powierzchni pirytu (Fuerstenau, Mishra, 1980) i można go identyfikować jedynie dzetametrycznie.

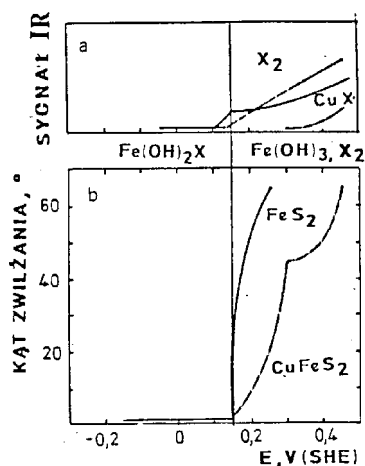
Na rysunku 2 zestawiono identyfikowane przez Leppinena i in. (1989) produkty sorpcji na powierzchni pirytu i chalkopiryty (rys. 2a) oraz wyniki pomiarów kąta zwilżania na pirycie (Gardner, Woods, 1997) i chalkopirycie (Lekki, 1997) (rys. 2b).

Faza Fe(OH)₂X jest hydrofilna o czym świadczy wzrost kątów zwilżania od potencjału równowagowego reakcji (3) (rys. 2b) na pirycie (z pracy Gardniera i Woodsa (1977) w roztworze ksantogenianu o stężeniu 6,25·10⁻³ kmol/m³ oraz pomiary na chalkopirycie w roztworze ksantogenianu 1·10⁻³ kmol/m³ ponieważ potencjał równowagowy tej reakcji nie zależy od stężenia. Prosta pionowa na rys. 2 pokazuje potencjał równowagowy tej reakcji dla pH = 9,2. Z rys. 2b widać, że

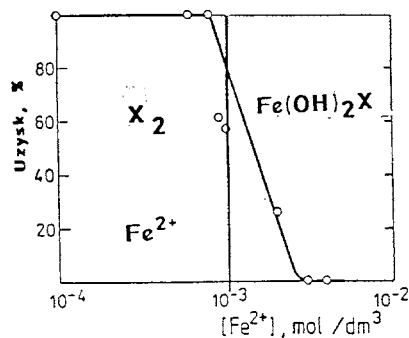
minerały uzyskują hydrofobowość dopiero przy potencjałach wyższych od równowagowego reakcji (3).

Na rys. 3 zestawiono wyniki flotacji w funkcji stężenia chlorku żelaza (II) ze stężeniem równowagowym Fe obliczonym dla reakcji rozkładu $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$. Rysunek jest doskonałą ilustracją wpływu hydrofilnego $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ na flotację. Pokazuje on, że dopiero rozkład tej substancji dostarcza dwuksantogenu i flotacja staje się możliwa.

Rozkład $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ w roztworach ksantogenu odpowiada równowadze reakcji (4). Pomiar potencjału dzeta pirytu w roztworach ksantogenu etylowego w funkcji pH (Fuerstenau, Mishra, 1980) wskazują, że zmiany te są zbliżone do obserwowanych na FeX_3 (Lekki, 1989). Można je więc przypisać obecności $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ na powierzchni. Zmiany potencjału dzeta w funkcji pH świadczące o chemisorpcji ksantogenu Fuerstenau i Mishra (1980) otrzymali w całym zakresie pomiarowym tj. do $\text{pH} = 10,5$ podczas kiedy obliczone dla reakcji (4) pH równowagowe wynosi od 8,7 do 9,7 dla stosowanych przez nich stężeń ksantogenu. Stanowi to przesłankę do przyjęcia hipotezy Nowaka (1993) sorpcji obojętnej molekuly $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}(\text{aq})$ na powierzchni pirytu. Za taką interpretacją przemawiają też dane pomiarowe Mielczarskiego (1986, 1987), który stwierdził w pierwszych etapach sorpcji ksantogenu na pirycie i markazycie wiązanie ksantogenu z atomami żelaza bezpośrednio na powierzchni siarczku. Mielczarski (1986) połączenia takie obserwował przy pH wyższych od równowagowych reakcji (4). I tak na markazycie w roztworze ksantogenu $5 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ o $\text{pH} 10,1-10,2$ po 30 min sorpcji pokrycie ksantogieniem wynosiło 15%. W tym zakresie stężeń i pH żadna faza zawierająca w swym składzie ksantogenu nie występuje.



Rys. 2. Produkty identyfikowane na powierzchni pirytu i chalkopirytu (z prac Leppinen i in., 1989, Gardner, Woods, 1977) w roztworze ksantogenu $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$; $\text{pH} = 9,2$ (a) oraz zależność kąta zwilżania od potencjału dla pirytu



Rys. 3. Uzysk pirytu w funkcji stężenia chlorku żelaza (II) w roztworze ksantogenu etylowego o stężeniu $2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ i $\text{pH} = 5,3$ (dane: M.C. Fuerstenau, M.C. Kuhn, D.A. Elgillani, 1968). Prostą pionową oznaczono

oraz dla chalkopiryty (badania własne) (b) równowagę reakcji $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 0,5\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{pH} = 7,6 - \log[\text{Fe}^{2+}]$ dla podanych warunków

Procesy związywania ksantogenianu do kompleksu powierzchniowego na bornicie, chalkopirycie, markazycie oraz pirycie jako trójelektronowe nie mogą zachodzić. Ich zapis jako reakcji elektrochemicznych jedynie formalny. Cytowane na rys. 1 krzywe woltamperometryczne wykazują, że poniżej objętościowej reakcji X^-/X_2 nie obserwuje się wzrostu prądu ponad prąd utleniania tych minerałów. Natomiast zachodzi wtedy niewielka sorpcja ksantogenianu (krzywe; absorbanca–potencjał w pracach: Richardson, Walker (1985) oraz Gebhard i in. (1985). W niniejszej pracy przyjęto więc, że rozkład hydrofilnych związku powierzchniowych ksantogenianu żelaza odsłania powierzchnię która jest hydrofobowa lub powstają na niej hydrofobowe produkty sorpcji ksantogenianu. W zakresie dominacji jonów ksantogenianu proces rozkładu związków powierzchniowych opisuje izoterma

$$\Theta/(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(-nE_F F/RT) \quad (6)$$

gdzie stałe wynoszą $n = 3$, $\Theta = [\text{X}^-][\text{H}^+]^4$, $a = -6,5$

W tabeli 3 podano produkty rozkładu oraz stałe K .

Tabela 3. Produkty rozkładu kompleksów powierzchniowych oraz ich stałe K w równaniu (6)

Kompleks powierzchniowy	Produkty rozkładu	K	Nr izotermy
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{p})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}^-, \text{S}$	$1,71 \cdot 10^{54}$	9
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{m})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}^-, \text{S}$	$1,40 \cdot 10^{52}$	10
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}^-, \text{CuS}, \text{S}$	$3,45 \cdot 10^{49}$	11
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}^-, \text{Cu}_2\text{S}, \text{CuS}$	$1,20 \cdot 10^{44}$	12

W zakresach dominacji dwuksantogenu oraz ksantogenianu miedzi (I) stałe izotermy (6) wynoszą: $n = 4$, $\Theta = [\text{H}^+]^4$, $a = -6,5$

W tabeli 4 podano produkty rozkładu oraz stałe K .

Tabela 4. Produkty rozkładu kompleksów powierzchniowych oraz ich stałe K w równaniu (6)

Kompleks powierzchniowy	Produkty rozkładu	K	Nr izotermy
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{p})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}_2, \text{S}$	$5,18 \cdot 10^{52}$	13
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{m})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}_2, \text{S}$	$2,28 \cdot 10^{51}$	14
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}_2, \text{CuS}, \text{S}$	$2,30 \cdot 10^{48}$	15

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X Cu}_5\text{FeS}_4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}_2, \text{CuX}, \text{CuS}$	$1,30 \cdot 10^{39}$	16
---	--	----------------------	----

FLOTOMETRYCZNA OCENA ZWIAZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU

Dopasowanie izoterm adsorpcji do zależności uzysku w funkcji potencjału pozwala ujawnić dotychczas nie uwzględniane parametry to jest wielkość flotowanych ziarn oraz ich gęstość. Rezultaty dopasowania izoterm do krzywych uzysk–potencjał zebrano w tabeli 5.

Tabela 5. Wyznaczony z krzywych uzysk–potencjał³ stopień pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem etylowym niezbędny dla otrzymania 50% uzysków oraz odpowiadający im wskaźnik flotometryczny L_{50} .

Minerał	Dane literaturowe			Wyznaczone Θ_x oraz L_{50}			
	Klasa ziarn, mm	D mm	Literatura	Θ	$\Theta_x = 1 - \Theta$	Nr izoterm	L_{50}
FeS_2 $\rho = 5$	0,043–0,1	0,072	Fuerstenau, Mishra, 1980	0,75	0,25	13	0,029
	0,3–0,42	0,36	Gebhardt i in., 1985	0,45	0,55	13	0,144
	0,59–0,84	0,72	Richardson i in., 1985	0,1	0,9	13	0,286
CuFeS_2 $\rho = 4,2$	0,59–0,84	0,715	Richardson i in., 1985	0,1	0,9	11	0,229
Cu_5FeS_4 $\rho = 5,00$	0,59–0,84	0,715	Richardson i in., 1985	0,15	0,95	16	0,286
Cu_2S $\rho = 5,7$	0,147–0,104	0,126	Basilio i in., 1985	0,25		1	0,059
	0,3–0,42	0,36	Gebhardt i in., 1985	0,70		1	0,169
	0,59–0,84	0,715	Richardson i in., 1985	>1,0		1	0,336
PbS $\rho = 7,55$		0,035	Guy, Tharar 1984	0,05		2	0,023

W tabeli tej podano klasę ziarnową flotowanego minerału oraz średni wymiar ziaren. Wyznaczony stopień pokrycia powierzchni ksantogenianem – Θ_x odpowiadający pięćdziesięcioprocentowym uzyskom. Dla galeny i chalkozynu jest to stopień pokrycia powierzchni związkiem powierzchniowym ksantogenianu zaś dla: pirytu, chalkopirytu i bornitu jest to powierzchnia zajęta przez produkty rozkładu hydrofilnych związków powierzchniowych ksantogenianu tj. dwuksantogen dla pirytu, markazytu i chalkopirytu (izoterm 13, 14), kowelin lub związek powierzchniowy ksantogenianu (izoterma 4) powstający na wydzielonym kowelinie w reakcji rozkładu kompleksu powierzchniowego chalkopirytu (izoterma 11). Związki

powierzchniowe ksantogenu oraz ksantogenu miedzi (I) na chalcocynie i kowelinie, które są produktami rozkładu kompleksu powierzchniowego bornitu (izoterma 16).

Flotometria pozwala ilościowo ocenić flotację. Opiera się na empirycznej zależności flotowalności grubych ziarn od ich gęstości w aparacie Hallimonda (Drzymała, Lekki, 1980, 1989, 1989b).

$$D\rho' = L_m \quad (7)$$

Równanie to jest spełnione również w innych zmodyfikowanych flotownikach, w tym flotownikach ze spiekami porcelanowym (Drzymała i in., 1992). Ponieważ w omawianych w niniejszej pracy eksperymentach flotowalności w funkcji potencjału stosowano takie flotowniki (za wyjątkiem flotacji PbS), zaś czas flotacji dobrano do ilości materiału, równanie flotometryczne można było zastosować do obliczenia wskaźnika L dla 50% wyniesienia.

$$D\rho' = L_{50} \quad (8)$$

Obliczone wartości L_{50} podano w ostatnim wierszu tabeli 5. Na rysunku 4 pokazano wskaźniki flotometryczne L_{50} w funkcji stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych (z tabelicy 5). Rysunek uzupełniono o rezultaty flotacji nieutlenionego chalcocynu z pracy Barzyk i in. (1981), w której flotowano klasę ziarnową 60–75 μm .

Dla porównania na rysunku zaznaczono wskaźniki flotometryczne odpowiadające: wyniesieniu mechanicznemu, maksymalnej flotacji bezkolektorowej siarczków i siarki (Lekki, 1997), flotacji ksantogenu (Lekki, 1994) oraz flotacji dwuksantogenu (Lekki, Drzymała, 1991).

Z rysunku jest widoczna korelacja pomiędzy wskaźnikiem flotometrycznym a stopniem pokrycia powierzchni siarczków ksantogenu. Przyjmując liniową zależność pomiędzy tymi parametrami, można na poziomie istotności 0,001 zależność tę opisać równaniem;

$$L_{50} = -0,0368 + 0,341 \theta \quad (9)$$

o współczynniku korelacji $r = 0,973$.

Otrzymana korelacyjna zależność pomiędzy wskaźnikiem flotometrycznym a stopniem pokrycia powierzchni siarczków ksantogenu wymaga wyjaśnienia.

PRÓBA INTERPRETACJI OTRZYMANEJ KORELACYJNEJ ZALEŻNOŚCI WSKAŹNIKA FLOTOMETRYCZNEGO OD STOPNIA POKRYCIA POWIERZCHNI SIARCZKÓW KSANTOGENIEM

Dla rozważanego w niniejszej pracy układu minerały siarczkowe–roztwór ksantogenu etylowego maksymalne kąty zwilżania zostały wyznaczone przez

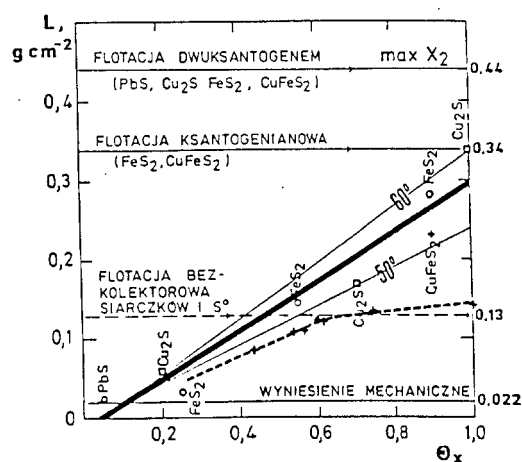
Warka i Coxa (1934). Otrzymali oni maksymalny kąt zwilżania równy $60^\circ \pm 2$ niezależnie od minerału siarczkowego, jego pochodzenia czy przygotowania powierzchni do pomiaru. W pracy Lekkiego (1997) pokazano, że równanie Philippoffa i in. (1952) prowadzi do zależności:

$$1 - \cos \beta_m = \Theta (1 - \cos \beta_{\max}) \quad (10)$$

wiążącej kąt zwilżania β od stopnia pokrycia hydrofilnej powierzchni zbieraczem o hydrofobowości β_{\max} . Dla $\beta_{\max} 50^\circ$ oraz 60° obliczono β_m dla rozważanych minerałów siarczkowych. Następnie z równania Drzymały (1994):

$$0,5\pi D_{\max} \delta (1 - \cos \beta_d) - \left(\frac{1}{6} \pi D_{\max}^3 \rho_p g - \frac{1}{8} D_{\max}^3 \rho_w g \left[\frac{2}{3} + \cos \frac{\beta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\beta_d}{2} \right] \right) - 0,25\pi D_{\max}^2 (1 - \cos \beta_d) \left(\frac{\rho}{R} - R \rho_w g \right) = 0 \quad (11)$$

gdzie: D_{\max} – średnica ziarna, β_d – kąt odrywu, R – promień pęcherzyka, g – przyspieszenie ziemskie, ρ_p – gęstość ziarna, ρ_w – gęstość wody, δ – napięcie powierzchniowe na granicy faz woda–pęcherzyk obliczono średnice pojedynczych ziaren D_1 , które mogą flotować. Ponieważ pomiędzy średnicami ziaren pojedynczych a wskaźnikiem flotometrycznym we flotacji ksantogianem oraz dwuksantogianem zbioru ziaren istnieje eksperymentalna zależność (Lekki, 1997)



Rys. 4. Porównanie wskaźnika flotometrycznego L_{50} w funkcji pokrycia powierzchni mineralnych siarczkowych ksantogianem z dotychczasowymi wynikami flotacji bezkolektorowej, ksantogianowej

i dwuksantogenowej tych minerałów (linią przerywaną oznaczono flotację bezkolektorową siarczków w funkcji pokrycia siarką z pracy Lekkiego 1997

$$L_{50\max} = 6,944 \rho^3 (D_1 - 0,03)^2 \quad (12)$$

można obliczyć wskaźniki flotometryczne w funkcji pokrycia powierzchni ksantogenianem dla zbioru ziaren. W rezultacie otrzymuje się zależności które w postaci prostych oznaczonych jako; 50° oraz 60° pokazano na rys. 4. Jak widać na rys. 4 dane pomiarowe mieszczą się w zakresach L_{50} obliczonych dla maksymalnych kątów zwilżania 50° oraz 60° a więc w zakresach które odpowiadają maksymalnym kątom zwilżania jakie otrzymuje się prowadząc pomiary w roztworach buforowych (pH = 9,2) w funkcji potencjału.

PRÓBA OSZACOWANIA ODDZIAŁYWANIA POWIERZCHNI MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH Z ROZTWOREM WODNYM W ZALEŻNOŚCI OD STOPNIA POKRYCIA KSANTOGENIANEM

Przyjmując, że powierzchnia minerałów siarczkowych całkowicie pokryta ksantogenianem oddziałuje z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi, w równaniu Fowkesa (1964):

$$\gamma_w \cos \beta = -\gamma_w + 2(\gamma_s^d \gamma_w^d)^{1/2} + N - \Pi e \quad (13)$$

gdzie: $\gamma_{sw} = \gamma_s - \Pi e$, γ_{sw} – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego z filmem wody, Πe – obniżka swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego γ_s spowodowana filmem wody, γ_{sw} – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe–woda, γ_w – napięcie powierzchniowe wody, β – kąt zwilżania należy przyjąć $N = 0$ oraz $\Pi e = 0$.

Z kolei dla całkowitego pokrycia powierzchni ksantogenianem należy do równania (10) podstawić $\beta_{\max} = 60^\circ$ otrzymując zależność kąta zwilżania od stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem etylowym;

$$\cos \beta = 1 - 0,5 \Theta \quad (14)$$

Przyjmując że pokryty ksantogenianem minerał oddziałuje z wodą jedynie siłami dyspersji i po wprowadzeniu dla wody wartości γ_c oraz γ^d otrzymuje się zależność;

$$\gamma_s^d = 60,78 (2 - 0,5 \Theta)^2 \quad (15)$$

pokazującą, że ze wzrostem stopnia pokrycia hydrofilnej powierzchni minerałów siarczkowych rośnie hydrofobowość powierzchni wywołana siłami dyspersji. Dla $\Theta = 0$ otrzymuje się wartość $\gamma_s^d = 243,12 \text{ erg/cm}^2$ powyżej której, według Laskowskiego i Kitchenera (1969), ciała stałe są hydrofobowe. Całkowite pokrycie powierzchni $\Theta = 1$ daje dla ksantogenianu etylowego $\gamma_s^d = 136,76 \text{ erg/cm}^2$. Wartość ta wydaje się realna,

biorąc pod uwagę regularny wzrost mierzonego kąta zwilżania ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego do 100° dla ksantogianu posiadającego 14 węgli. Dla takiego kąta zwilżania z równania (10) otrzymuje się $\gamma_s^d = 41,5 \text{ erg/cm}^2$ czyli wartość zbliżoną do parafin stałych (Greenhill, McDonald, 1953).

WNIOSKI

- Fazy ksantogianów metali: CuX oraz PbX_2 na powierzchni minerałów siarczkowych są hydrofobowe natomiast faza $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ jest hydrofilna. Utworzenie ksantogianów metali jest poprzedzone utworzeniem związków powierzchniowych ksantogianu. Niezależnie od mechanizmu tworzenia takich związków można przyjąć sorpcje form rozpuszczalnych CuX(aq) , $\text{PbX}_2\text{(aq)}$ oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{X(aq)}$ na powierzchni z utworzeniem kompleksów powierzchniowych: $\text{CuX}\cdot\text{CuS}$ (na chalkozynie), $\text{PbX}_2\cdot 2\text{PbS}$ (na galenie), $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2$ (na pirycie i markazycie), $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$ (na chalkopirycie) oraz $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (na bornicie). Założenie takie pozwala opisać równowagę izotermą adsorpcji $\Theta/(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(nE_F F/RT)$:

- Dopasowanie izoterm adsorpcji kompleksów powierzchniowych na galenie i chalkozynie do krzywych uzysk–potencjał pozwala wyznaczyć stopień pokrycia ksantogianem ich powierzchni niezbędny dla otrzymania 50% uzysków.

- Dopasowanie izoterm desorpcji kompleksów powierzchniowych na pirycie, markazycie, chalkopirycie oraz bornicie do krzywych uzysk–potencjał pozwala wyznaczyć stopień pokrycia powierzchni dwuksantogienem na pirycie, markazycie i chalkopirycie oraz CuX na bornicie niezbędny dla otrzymania 50% uzysków (jako powierzchni niezajętej przez hydrofilny kompleks).

- Między stopniem pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogianem a rozmiarami ziaren i ich gęstością istnieje zależność flotometryczna:

$$D_{50}\rho' = L_{50} = 0,0368 + 0,341\Theta.$$

- Dla dokładnego opisu roli związków powierzchniowych we flotacji istnieje konieczność uwzględnienia rozmiaru flotowanych ziaren oraz ich gęstości.

- Wzrost stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogianem wywołuje wzrost oddziaływań dyspersyjnych zgodnie z zależnością: $\gamma_s^d = 60,78 (2 - 0,5\Theta)^2$.

LITERATURA

- BARZYK W., MALYSA K., POMIANOWSKI A., 1981, *The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption*, Int. J. Miner. Process., 8, 17–29.
- BASILIO C., PRITZKER M.D., YOON R.H., 1985, *Thermodynamics, electrochemistry and flotation of the chalcocite–potassium ethyl xanthate system*, SHE-AIME Annual Meeting, New York, February, Preprint 10, 85–86.
- BUCKLEY A.N., WOODS R., 1994, *Xanthate chemisorption on lead sulfide*, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 89, 71–76.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J., 1989, *Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthate on galena*, Minerals Engineering, Vol.2, No. 3, 387–391.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J.J., 1993, *Mechanizm elektrosorpcji KXEt na utleniającej się powierzchni chalkopirytu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 45–54.
- DRZYMAŁA J., 1994, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2. Maximum size floating particles and contact angle*, Int. J. Mineral Process, 42, 153–167.
- DRZYMAŁA J., CHMIELEWSKI T., WOLTERS K.L., BIRLINGMAIR D.H., WHEELLOCK T.D., 1992, *Microflotation measurements based on modified Hallimond tube*, Trans. IMM Sect. C, 101, 17–24.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1988, *Application of flotometry for characterizing flotation in the presence of particles aggregation*. Minerals Engineering, Vol. 1, No. 4, 327–336.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1989, *Flotometr – another way of characterizing flotation*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 130, No. 1, 205–210.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1989, *Mechanical, Contactless, and Collector Flotation in the Hallimond Tube*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 130, No. 1, 197–204.
- FOWKES F.M., 1964, *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 56 (12), 40–52.
- FUERSTENAU D.W., MISHRA R.K., 1980, *On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors*, in Complex Sulfide Ores, ed. M.J. Jones, Inst. Min. Metall., 272–278.
- FUERSTENAU M.C., KUHN M.C., ELGILLANI D.A., 1968, *The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite*, Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 241, 148–156.
- GARDNER J.R., WOODS R., 1977, *An electrochemical investigation of contact angle and of flotation in the presence of alkylxanthates. II. Galena and pyrite surfaces*. Aust. J. Chem., 30, 9, 81–91.
- GEBHARDT J.E., DESNAP N.F., RICHARDSON P.E., 1985, *Electrochemical Conditioning of a Mineral Particle Bed Electrode for Flotation*, Bureau of Mines Report of Investigations, 8951, 10.27.
- GEBHARDT J.E., DEWSNAP N.F., RICHARDSON P.E., 1985, *Bureau of Mines Report of Investigations*, R. i 8951.
- GREENHILL E.B., McDONALD S.R., 1953, *Surface free energy of solid paraffin wax*, Nature, 3, 37.
- GUY P.J., TRAHAR W.J., 1985, *The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation* [In:] Flotation of Sulphide Minerals [Ed.] Forssberg K.S.E., The Netherlands, Elsevier, 61–79.
- GUY P.J., TRAHAR W.J., 1984, *The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena*, Int. J. Mineral Processing, 12, 15–38.
- HEPEL T., HEPEL M., POMIANOWSKI A., 1973, *Termodynamika układów występujących w procesie flotacji, Cz.I. Próba opisu faz adsorpcyjnych w układzie Hg–KEX–H₂O*, Fiz. Probl. Przer. Kop. 7, 23–42.
- KOWAL A., POMIANOWSKI A., 1973, *Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 46, 411–20.
- LASKOWSKI J., KITCHENER J.A., 1969, *The hydrophilic–hydrophobic transition on silica*, J. Colloid. Interface Sci., 29, 670–679.
- LEKKI J., DRZYMAŁA J., 1990, *Flotometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Materials.*, Colloids and Surfaces, 44, 179–190.

- LEKKI J., 1997, *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogianowej mineralów siarczkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31, 175–196.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites*. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III., [Eds.] R. Markuszewski, T.D. Wheelock, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 145–158.
- LEKKI J.J., 1990, *Próba termodynamicznego opisu związków powierzchniowych na diagramie Eh–pH. (Układ PbS–KXEt oraz Cu₂S–KXEt)*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22, 89–99.
- LEKKI J.J., DRZYMAŁA J., 1991, *Flotometric investigation of hydrophobic sulphide–diethyl dioxanthogen systems*, Colloids and Surfaces, 55, 271–278.
- LEKKI J.J., 1989, *Spektralne (IR-ATR) i detymetryczne badania wodnych zawiesin etylowego ksantogianu żelaza*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 21, 115–125.
- LEPPINEN J.O., BASILIO C.I., YOON R.H., 1989, *In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential*, Int. J. Miner. Process., 26, 259–274.
- MIELCZARSKI J., 1986, *In Situ ATR IR Spectroscopic Study of Xanthate Adsorption on Marcasite*, Colloids Surfaces, 17, 251–71.
- MIELCZARSKI J.A., 1987, Polit. Śląska, Zeszyty Naukowe Nr 1014, Gliwice (praca habilitacyjna).
- NOWAK P., 1990, *Elektrosorpcja jonu ksantogianowego na siarczku miedzi o różnym składzie stechiometrycznym*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22, 13–20.
- NOWAK P., 1993, *Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description*, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 76, 65–72.
- PALSSON B.I., FORSSBERG K.S.E., 1988, *Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in the galena–ethyl xanthate system*, Int. J. Miner. Process., 23, 93–121.
- PHILIPPOFF W., COOKE S.R., CADWELL D.E., 1952, *Contact Angles and Surface Coverage*, Mining Engineering, 3, 283–299.
- POMIANOWSKI A., 1967, *Elektryczne i powierzchniowe własności układu: rtęć–roztwór wodny ksantogianów i czwartorzędowej soli amoniowej–powietrze* (praca habilitacyjna), Kraków 1967.
- RICHARDSON P.E., STOUT J.V. III, PROCTOR C.L., WALKER G.W., 1984, *Electrochemical flotation of sulfides: chalcocite ethylxanthate interactions*, Int. J. Miner. Process., 12, 73–93.
- RICHARDSON P.E., WALKER G.W., 1985, *The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in electrochemical-flotation cell*, XVth International Mineral Processing Congress, Cannes, France, vol. II, 198–210.
- SCHULTZE J.W., 1980, Proceedings 3rd Symposium on Electrode Processes, 1979, Vol. 80–3 S. Bruckenstein., J.D.E. McIntyre, B. Miller, E. Yeager (Eds.), The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 167–189.
- WARK I., COX A., 1934, *Principles of flotation*, I. Trans. AIME, 112, 189–244.
- WOODS R., 1971, *The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes: relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem., 75, 354–62.
- WOODS R., RICHARDSON P.E., 1986, *The flotation of sulfide minerals – electrochemical aspects* [In:] *Advances in Mineral Processing*, (Ed.) Somasundaran, Soc. Min. Engineers, Colorado, 154–169.
- WOODS R., YOUNG C.S., YOON R., 1990, *Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh–pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems*, Int. J. Miner. Process., 30, 17–33.

Lekki J., Thermodynamic delineation and flotometric evaluation of surface xanthate compounds. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 32, 109–123 (in Polish)

A thermodynamic delineation of the xanthate surface compounds was presented in the paper. On the basis of this approach, available data on flotation of sulfide minerals as a function of potential were analyzed. A correlation between the degree of coverage of the sulfide surface with the xanthate collector and the size of particles and the density of particles subjected to flotation was presented. It was shown

that it is necessary to take into account this parameter for a precise description of the influence of surface xanthate compounds and metal xanthates or dixanthogen on flotation.

Beata CWALINA^{*}, Stanisław LEDAKOWICZ^{**}, Heike FISCHER^{***}

WPLYW REGULACJI pH UKŁADU ŁUGUJĄCEGO NA PRZEBIEG CHEMICZNEJ I BAKTERYJNEJ EKSTRAKЦИИ NIKLU Z PENTLANDYTU

Badano przebieg chemicznej i biologicznej ekstrakcji niklu z pentlandytu $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ i wykazano istotny wpływ regulacji odczynu pH roztworu ługującego na efektywność tych procesów. Regulacja pH była korzystna w przypadku procesów chemicznych (prowadzonych w warunkach sterylnych), kiedy nie zachodzą biochemiczne procesy utleniania siarki (uwalnianej z minerałów siarczkowych) do kwasu siarkowego, zużywanego w chemicznych procesach roztwarzania siarczków metali. Korekta pH nie jest wskazana dla procesów przebiegających w obecności bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, których aktywność metaboliczna prowadzi do zakwaszania środowiska ługowania.

WPROWADZENIE

Metodę bakteryjnego ługowania stosuje się w wielu krajach do pozyskiwania metali z niskoprocentowych rud i odpadów metalonośnych. Proces bioługowania metali polega na ich ekstrakcji z nierozpuszczalnych związków, np. siarczków lub tlenków, w rezultacie przekształcania minerałów (głównie na drodze utleniania) z udziałem bakterii w formy rozpuszczalne, np. siarczany (Karavaiko i in., 1972). Mikroorganizmami najczęściej wykorzystywanymi w omawianym procesie są kwasolubne, autotroficzne bakterie siarkowe należące do gatunku *Thiobacillus ferrooxidans*. Bakterie te czerpią energię potrzebną do wzrostu i rozmnażania z procesów utleniania jonu żelazawego i/lub nieorganicznych związków siarki, w tym minerałów siarczkowych. Wykazują wyjątkową tolerancję na wysokie stężenia jonów metali w środowisku oraz na znaczne jego zakwaszenie (Groudev, 1979; Karavaiko, 1985; Cwalina i Dzierżewicz, 1989; 1991). Istotną rolę w przebiegu bioługowania odgrywają dwa mechanizmy: bezpośredni, polegający na biochemicznym utlenianiu siarki ze struktury minerału siarczkowego z udziałem systemu enzymatycznego

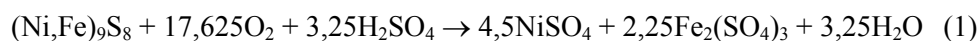
^{*}Katedra Biochemii i Biofizyki ŚAM, Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec.

^{**}Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Politechnika Łódzka, Wólczyńska 175, Łódź.

^{***}TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, Freiberg, Germany.

bakterii *T. ferrooxidans* oraz pośredni, polegający na chemicznym utlenianiu minerałów siarczkowych przez jony żelazowe wprowadzone do roztworu ługującego lub obecne w nim wskutek wcześniejszego wylugowania z minerałów zawierających żelazo, występujących często w naturalnych surowcach metalonośnych (Karavaiko i in., 1972; Groudev, 1979; Cwalina i in., 1988; Cwalina i Farbiszewska, 1989).

Pentlandyt $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ należy do głównych minerałów niklu. Powstaje wśród skał ultrazasadowych i zasadowych we wczesnym okresie krystalizacji magmy. Zbliżone promienie jonów niklu i żelaza powodują, że na tym etapie krystalizacyjnym tworzą się minerały niklu i żelaza, w których zawartość niklu jest zmienna. W pentlandycie waha się ona w granicach 10–42%, a stosunek zawartości Ni:Fe najczęściej wynosi 1:1 (Chodyncka i Zawisłak, 1987). Domieszką często występującą w pentlandycie jest kobalt, którego zawartość może dochodzić do 25%. Z tego względu minerał ten może być traktowany także jako źródło kobaltu. Stosunek Ni:Co w pentlandycie najczęściej osiąga wartości od 50:1 do 50:2 (Torma, 1988). Podczas biolugowania pentlandytu w środowisku kwaśnym, w obecności bakterii *T. ferrooxidans*, następuje roztwarzanie minerału zgodnie z reakcją (Torma, 1972):



Celem pracy była ocena wpływu regulacji pH roztworu ługującego na przebieg chemicznej i bakteryjnej ekstrakcji niklu z pentlandytu.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano naturalny pentlandyt wydobyty w Sudbury (Kanada), zawierający 5,21% Ni, 51,10% Fe i 0,25% Co. Stosując metodę dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej stwierdzono, że minerał zawiera także nie w pełni stechiometryczny pirotyt Fe_7S_8 (Fischer, 1997). Badania bioekstrakcji niklu z pentlandytu prowadzono w czasie 59 dni, w kolbach Erlenmeyera (poj. 500 cm³) umieszczonych w termostатовanej (32°C), rotacyjnej wstrząsarce laboratoryjnej. Próbkę minerału o rozdrobieniu 63–200 µm wprowadzano do układów ługujących w ilości 1 g/100 cm³ roztworu, uzyskując gęstość pulpy 1% wag./obj. Jako roztwór ługujący stosowano wodę destylowaną albo roztwór 9K (9g Fe²⁺/dm³), a także zmodyfikowany roztwór M9K, pozbawiony jonów żelaza. Roztwór 9K, czyli pożywka Silvermana i Lundgrena (1959), zawierał w 1dm³: 3 g (NH₄)₂SO₄; 0,5 g KH₂PO₄; 0,5 g MgSO₄·7H₂O; 0,5 g H₂SO₄; 0,1 g KCl; 0,02 g Ca(NO₃)₂·4H₂O; 44,2 g FeSO₄·7H₂O.

Procesy ługowania chemicznego prowadzono w układach sterylnych, do których dodawano 5 cm³ 2% tymolu jako substancji bakteriostatycznej. Ługowanie bakteryjne prowadzono w układach szczepionych bakteriami *Thiobacillus ferrooxidans*, szczep DSM 583 (Braunschweig, Niemcy), do uzyskania ich koncentracji rzędu 10⁷ komórek

w 1 cm³ roztworu. Tak w wariantach sterylnych, jak i bakteryjnych, doświadczenia realizowano z codzienną regulacją odczynu pH roztworu ługującego do wartości 2,5 lub bez regulacji pH.

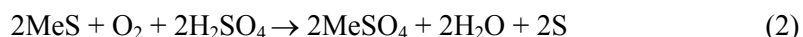
Całkowite stężenia jonów niklu i żelaza w roztworach ługujących oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem spektrofotometru AAS UNICAM 939, a odczyn pH roztworów badano za pomocą pehametru MV 88 (PRÄCITRONIC, Dresden).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Procesy chemicznego ługowania niklu z pentlandytu prowadzono w wodzie destylowanej lub w roztworze 9K, w warunkach codziennie korygowanego odczynu pH (do wartości 2,5) lub bez jego regulacji. Ługowanie bakteryjne prowadzono z udziałem bakterii *T. ferrooxidans* w zmodyfikowanym, beżelazowym roztworze M9K, także w warunkach regulowanego lub nieregulowanego pH roztworu. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 1 i 2 w postaci dynamiki zmian stężenia niklu w każdym z badanych roztworów podczas trwania ługowania w warunkach regulowanego pH (rys. 1) i bez regulacji pH (rys. 2). Na rys. 3 zilustrowano dynamikę zmian pH w układach ługujących prowadzonych bez regulacji pH roztworu. Dane dotyczące efektywności ekstrakcji niklu i żelaza po 59 dniach trwania procesów chemicznego i bakteryjnego ługowania pentlandytu zamieszczono w tabeli 1, natomiast na rys. 4 przedstawiono efekt wzrostu wydajności ekstrakcji niklu z pentlandytu pod wpływem działania bakterii *T. ferrooxidans*.

Przebieg krzywych na rys. 1 wykazuje, że w sterylnym układzie zawierającym zakwaszoną (pH 2,5) wodę destylowaną następował sukcesywny, prawie liniowy wzrost stężenia jonów niklu, podczas gdy w sterylnym roztworze 9K o takim samym odczynie pH nie obserwowano efektu wyługowania niklu aż do 30 dnia trwania procesu. Po tym czasie stężenie niklu w roztworze ługującym szybko rosło dochodząc do ok. 110 mg/l w 59 dniu ługowania.

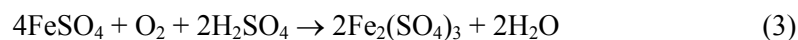
Wyjaśnieniem efektów obserwowanych w układach zawierających zakwaszoną wodę destylowaną lub płyn 9K jako roztwór ługujący może być różny przebieg reakcji zachodzących w obu układach. W zakwaszonej wodzie może przebiegać proces ługowania chemicznego zgodnie z reakcją (Ehrlich i Fox, 1967):



Systematyczne dostarczanie kwasu siarkowego do tego układu ługującego podczas korekty jego pH sprzyja procesowi uwalniania niklu i żelaza z siarczków (rys. 1; tabela).

W przypadku ługowania pentlandytu w roztworze 9K zawierającym Fe²⁺ (9 g/dm³) nie obserwowano ekstrakcji niklu w początkowej fazie procesu, bo w tych

warunkach kwas siarkowy mógł być zużywany w pierwszej kolejności na chemiczne utlenianie jonu żelazowego (Fe^{2+}) do żelazowego (Fe^{3+}) zgodnie z reakcją (Łętowski, 1975):



a dopiero później powstający jon żelazowy mógł działać na minerał siarczkowy jako efektywny utleniacz, powodując jego roztworzenie zgodnie z reakcją:

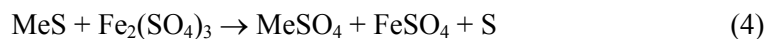
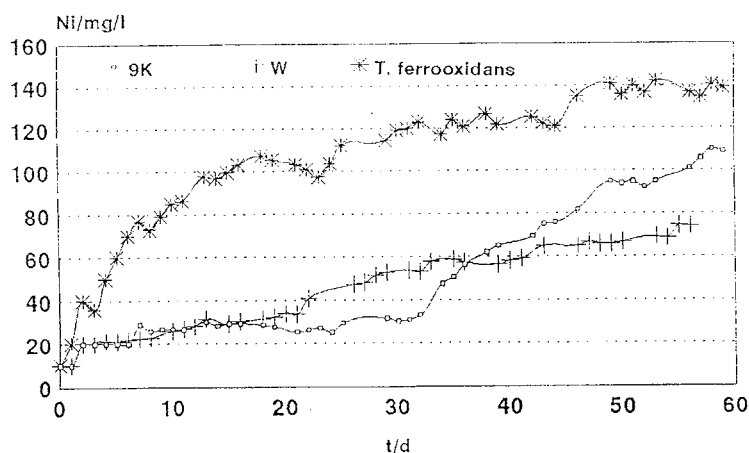


Tabela. Efektywność chemicznego i bakteriynego ługowania metali z pentlandytu
Table. Effectivity of chemical and bacterial leaching of metals from pentlandite

Roztwór ługujący	Regulacja pH	[%] metalu wylugowanego w czasie (dni)				
		Ni (15)	N i (30)	Ni (45)	Ni (59)	Fe (59)
H ₂ O (steryl.)	+	5,6	10,2	12,5	14,3	11,5
	-	3,6	4,4	5,8	6,4	5,1
9K (steryl.)	+	5,7	5,8	15,1	21,1	9,1
	-	4,2	4,6	5,9	10,3	5,7
M9K+T.f.	+	19,1	22,9	24,6	26,9	7,4
	-	21,1	36,1	46,1	52,9	6,4

+ codzienna regulacja odczynu do pH 2,5; - bez regulacji odczynu pH; (steryl.) - sterylny; T.f. - bakterie *T. ferrooxidans*.



Rys. 1. Stężenie niklu w roztworach (9K – sterylny roztwór zawierający Fe^{2+} , $9\text{g}/\text{dm}^3$; W – sterylna woda destylowana; *T. ferrooxidans* – roztwór szczepiony bakteriami, bez jonów Fe^{2+}) podczas ługowania pentlandytu w warunkach regulowanego pH

Fig. 1. Concentration of nickel in pH-adjusted solutions (9K – sterile solution containing Fe^{2+} , 9 g/dm^3 ; W – sterile distilled water; *T. ferrooxidans* – solution inoculated with bacteria, without Fe^{2+} ions) during the leaching of pentlandite

Szybkość reakcji (3) jest generalnie niewielka i rośnie istotnie ze wzrostem stężenia Fe^{2+} w roztworze (Pluskota i Żmudziński, 1969; Pesic i in., 1989). Taki efekt mógł się przyczynić do obserwowanego na rys. 1 wzrostu stężenia niklu, wyługowanego z pentlandytu po 30 dniach trwania procesu.

W układzie szczepionym bakteriami *T. ferrooxidans* obserwowano jeszcze szybszy przebieg ekstrakcji niklu z pentlandytu (rys. 1), gdyż w tych warunkach mogły zachodzić wszystkie wymienione reakcje – od (1) do (4). Ponadto bakterie mogły przeprowadzać biochemiczne utlenianie jonu Fe^{2+} i przez to wielokrotnie zwiększać szybkość reakcji (3) (Karavaiko, 1985; Pesic i in., 1989), a także mogły utleniać siarkę elementarną powstającą w reakcjach (2) i (4), powodując zwiększenie puli kwasu siarkowego powstającego w tych warunkach zgodnie z reakcją (Lundgren i Silver, 1980; Karavaiko, 1985):



Roztworzenie pentlandytu zgodnie z reakcją (1) oraz pirotynu zgodnie z reakcjami (2) i (4), przy równoczesnym przebiegu reakcji (3), prowadziło do wzrostu stężenia jonów żelazowych Fe^{3+} w roztworze. W przyjętych warunkach badań skutkowało to wytrącaniem się wodorotlenków i hydroksysiarczanów żelaza, w tym złożonych jarozytów (Fischer, 1997). Mogły one powstawać zgodnie z reakcją (Silberstein, 1984)

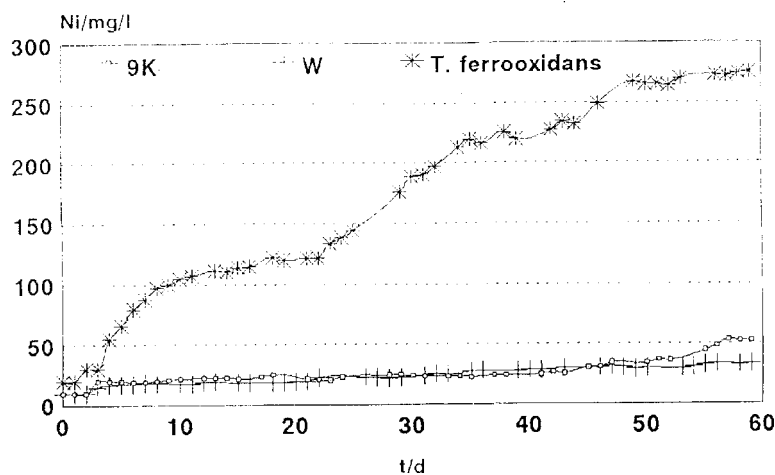


(w ilościach nierównoważnych) i maskować powierzchnię ługowanego siarczku, a przez to powodować zmniejszenie szybkości bioekstrakcji niklu (rys. 1). Z tego względu w obecności bakterii *T. ferrooxidans* nikiel ulegał wyługowaniu z największą szybkością w czasie pierwszych 15 dni trwania procesu, a następnie szybkość procesu malała. W 59 dniu stężenie niklu w roztworze ługującym M9K szczepionym bakteriami *T. ferrooxidans* wynosiło ok. 140 mg/l i było ok. dwukrotnie większe od stężenia tego metalu w układzie ze sterylną, zakwaszoną wodą i niespełna półtorakrotnie większe od stężenia w sterylnym roztworze 9K.

Odmienny przebieg ekstrakcji niklu z pentlandytu obserwowano w procesach ługowania prowadzonych bez regulacji odczynu pH (rys. 2), przy czym początkowa wartość tego parametru procesu wynosiła pH 2,5. Po 59 dniach trwania procesu stwierdzano jedynie nieznaczne wyługowanie niklu zarówno w środowisku sterylnej wody destylowanej, jak i w sterylnym roztworze 9K. Bioługowanie niklu w obecności bakterii *T. ferrooxidans* przebiegało intensywnie od początku procesu do 47 dnia jego trwania. Ilość niklu uwolnionego z pentlandytu po 59 dniach trwania procesu w układzie szczepionym bakteriami *T. ferrooxidans* była przeszło pięciokrotnie większa od ilości niklu wyługowanego w układach bez bakterii (rys. 2). Według danych literaturowych

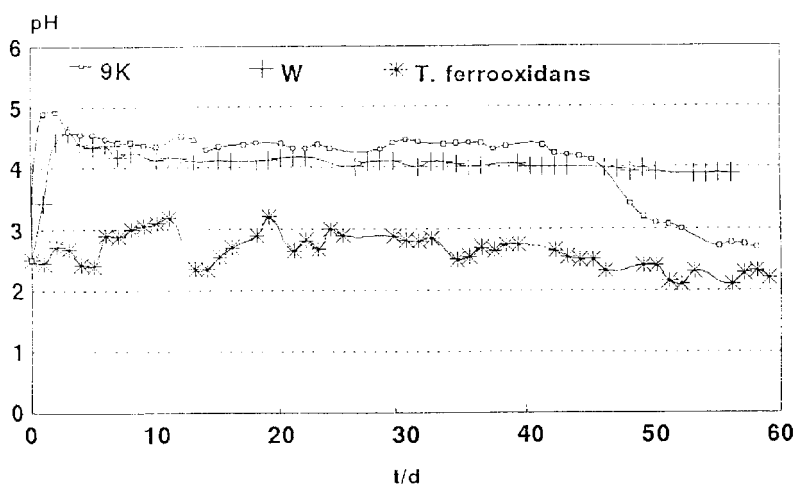
(Karavaiko, 1985), bioekstrakcja niklu z minerałów siarczkowych (pentlandyt, mileryt) w obecności bakterii *T. ferrooxidans* może być 2–17 razy bardziej efektywna niż procesy ługowania chemicznego.

Wyniki badania pH roztworów ługujących w układach bez regulacji odczynu pH wykazały, że w sterylnej wodzie oraz w sterylnym roztworze 9K w czasie pierwszych



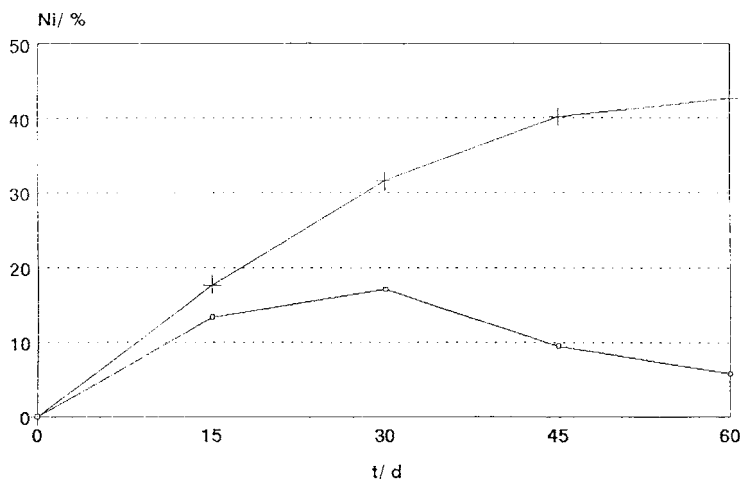
Rys. 2. Stężenie niklu w roztworach (9K – sterylny roztwór zawierający Fe^{2+} , 9 g/dm^3 ; W – sterylna woda destylowana; *T. ferrooxidans* – roztwór szczepiony bakteriami, bez jonów Fe^{2+}) podczas ługowania pentlandytu bez regulacji pH

Fig. 2. Concentration of nickel in solutions (9K – sterile solution containing Fe^{2+} , 9 g/dm^3 ; W – sterile distilled water; *T. ferrooxidans* – solution inoculated with bacteria, without Fe^{2+} ions) during the leaching of pentlandite without pH-adjustment



Rys. 3. Zmiany pH roztworów (9K – sterylny roztwór zawierający Fe^{2+} , 9 g/dm^3 ; W – sterylna woda destylowana; *T. ferrooxidans* – roztwór szczepiony bakteriami, bez jonów Fe^{2+}) podczas ługowania pentlandytu bez regulacji pH

Fig. 3. Changes of pH in solutions (9K – sterile solution containing Fe^{2+} , 9 g/dm^3 ; W – sterile distilled water; *T. ferrooxidans* – solution inoculated with bacteria, without Fe^{2+} ions) during the leaching of pentlandite without pH-adjustment



Rys. 4. Wzrost efektywności ekstrakcji niklu z pentlandytu, związany z aktywnością bakterii *T. ferrooxidans* w układach ługujących prowadzonych z korektą pH (--o--) i bez korekty pH (--+--)

Fig. 4. Increase in efficiency of nickel extraction from pentlandite, connected with activity of bacteria *T. ferrooxidans* in leaching systems with pH-adjustment (--o--) and without pH-adjustment (--+--)

2–3 dni następował wzrost pH od wartości 2,5 do 4,5–5 (rys. 3). W kolejnych 2–3 dniach stwierdzano nieznaczne zmniejszenie pH, a potem odczyn nie ulegał już zmianom aż do końca procesu prowadzonego w układzie z wodą destylowaną oraz do 40 dnia ługowania w sterylnym roztworze 9K, w którym później następował sukcesywny spadek pH do pH $\sim 2,7$ w 59 dniu trwania procesu. W układzie szczepionym bakteriami *T. ferrooxidans* obserwowano wahania pH w zakresie od 2,1 do 3,2. Stwierdzone zmiany odczynu pH w układach ługujących prowadzonych bez regulacji kwasowości roztworu (rys. 3) mogą stanowić przyczynek do wyjaśnienia przebiegu ekstrakcji w tych warunkach niklu z pentlandytu (rys. 2) – przy uwzględnieniu reakcji opisanych równaniami od (1) do (6). Wzrost pH w pierwszych trzech dniach ługowania chemicznego (w wodzie i roztworze 9K) był związany z obecnością w ługowanym materiale domieszek o charakterze alkalicznym. W złożu Suddbury okruszczone są bowiem różnorodne skały zasadowe (Chodyniewska i Zawiślak, 1987). Ich neutralizacja w ługowanym materiale pochodzącym z tego złoża powodowała zużycie dużej ilości jonów H^+ w początkowej fazie procesu. W warunkach niedoboru kwasu nie było możliwe efektywne, chemiczne roztwarzanie

pentlandytu w środowisku kwaśnym (reakcje 1 i 2). Znalazło to odbicie w przebiegu krzywych W i 9K na rys. 2. W sterylnym roztworze 9K istniały jednak warunki umożliwiające powolny przebieg reakcji 3. Będący jej produktem siarczan żelazowy mógł ulegać hydrolizie zgodnie z reakcją 6. Powstający w tej reakcji kwas siarkowy mógł powodować spadek pH obserwowany po 40 dniach trwania procesu (rys. 3), gdyż w tym czasie w analizowanym układzie ługującym nie występowały czynniki powodujące zużywanie jonów H^+ – nie przebiegały reakcje (1) i (2) i brak było substancji o charakterze alkalicznym. Zakres wahań wartości odczynu pH w układzie szczepionym bakteriami *T. ferrooxidans* potwierdza, że taki układ może być systemem samobuforującym się w warunkach umożliwiających przebieg reakcji (1)–(6) (Karavaiko, 1985).

Wyniki przedstawione w tabeli pokazują, że efektywność chemicznego ługowania niklu i żelaza z pentlandytu była większa w procesach prowadzonych z korektą odczynu pH, natomiast ługowanie biologiczne przebiegało z większą wydajnością w układach, w których nie regulowano kwasowości roztworu.

Bezpośredni wpływ bakterii na ekstrakcję niklu z pentlandytu oceniano na podstawie różnic między efektywnością procesu ługowania biologiczno-chemicznego (w układzie M9K + *T. ferrooxidans*) i chemicznego (w roztworze 9K), prowadzonych w warunkach regulowanego i nieregulowanego odczynu pH (rys. 4). W układach z regulowaną kwasowością obserwowano korzystne działanie bakterii do 30 dnia trwania procesu, a następnie stwierdzano malejący udział bakterii w końcowym efekcie wyługowania niklu. Udział bakterii w uwalnianiu jonów niklu z pentlandytu był istotny w całym przebiegu procesu przebiegającego bez korekty pH. Efekty te mogą być wyjaśnione przebiegiem procesów uprzednio już omówionych, uwzględniających reakcje od (1) do (5). W szczególności, zmniejszanie się różnicy między wydajnością bakteryjnej i chemicznej ekstrakcji niklu z pentlandytu po 30 dniu jego ługowania w warunkach regulowanego pH (rys. 4) było spowodowane wzrostem (w tym samym czasie) efektywności procesu ługowania chemicznego w roztworze 9K (rys. 1).

WNIOSKI

1. Wykazano istotny wpływ korekty odczynu pH roztworu ługującego na efektywność chemicznej i biologicznej ekstrakcji niklu z pentlandytu $(Ni,Fe)_9S_8$.
2. Efektywność chemicznego ługowania niklu była ok. 2 razy większa w procesach prowadzonych z korektą odczynu pH (do pH 2,5) niż w procesach prowadzonych bez regulacji tego parametru.
3. Ługowanie biologiczne w obecności bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* przebiegało z dwukrotnie większą wydajnością w układach, w których nie regulowano kwasowości roztworu.
4. Stwierdzono, że regulacja pH może być korzystna dla procesów chemicznych prowadzonych w warunkach sterylnych, gdyż wtedy nie zachodzą procesy

biochemicznego utleniania siarki (uwalnianej z minerałów siarczkowych) do kwasu siarkowego, który jest zużywany w chemicznych procesach roztwarzania siarczków metali.

5. Korekta odczynu pH nie jest wskazana dla procesów ługowania prowadzonych w obecności bakterii *T. ferrooxidans*, których aktywność metaboliczna wywołuje efekt zakwaszania środowiska ługowania.

LITERATURA

- CHODYNIECKA L., ZAWIŚLAK L., 1987, *Mineralogia i petrografia kopalni metalicznych i chemicznych*, Politechnika Śląska, Gliwice.
- CWALINA B., DZIERŻEWICZ Z., 1989, *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w obecności bakterii rodzaju Thiobacillus*, Prz. Gór., 45, 20–24.
- CWALINA B., DZIERŻEWICZ Z., 1991, *Adaptation dependent metabolic activity of bacteria Thiobacillus ferrooxidans*, Acta Biol. Cracov. Bot., 33, 1–11.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T., 1989, *Mechanizmy bakteryjnego ługowania metali z pirytów węglowych*, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 21, 201–210.
- CWALINA B., WĘGLARZ L., DZIERŻEWICZ Z., WILCZOK T., 1988, *Dependence of effectiveness of leaching of metallic sulphides on enzymes involved in inorganic sulphur metabolism in Thiobacillus ferrooxidans*, Appl. Microbiol. Biot., 28, 100–102.
- EHRlich H.L., FOX S.I., 1967, *Environmental effects on bacterial copper extraction from low-grade copper sulphide ores*, Biotechnol. Bioeng., 9, 471–485.
- FISCHER H., 1997, *Untersuchungen zur Adaption von Thiobacillus ferrooxidans an Nickelionen und zur mikrobiellen Laugung von Pentlandit*, Thesis., TU Bergakademie Freiberg, Germany.
- GROUDEV S., 1979, *Mechanism of bacterial oxidation of pyrite*, Mikrobiologija (Beograd), 16, 75–87.
- KARAVAIKO G.I., 1985, *Microbiological processes for the leaching of metals from ores*, (Ed.) Torma A.E., Moscow, UNEP.
- KARAVAIKO G.I., KUZNIECOV S.I., GOŁOMZIK A.E., 1972, *Rola mikroorganizmów w ługowaniu metali z rud* (w jęz. rosyjskim), Moskwa, Izd. Nauka.
- LUNDGREN D.G., SILVER M., 1980, *Ore leaching by bacteria*, Ann. Rev. Microbiol., 34, 263–283.
- ŁĘTOWSKI F., 1975, *Podstawy hydrometalurgii*, Warszawa, WNT.
- PESIC B., OLIVER D.J., WICHLACZ P., 1989, *An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of Thiobacillus ferrooxidans*, Biotechnol. Bioeng., 33, 428–439.
- PLUSKOTA B., ŻMUDZIŃSKI K., 1969, *Ługowanie bakteryjne ubogich rud miedzi*, Rudy Metale, 14, 34–37.
- SILBERSTEIN S., 1984, *Bacterial coal cleaning*. [In:] Proc. Int. Congress, *Prospects and Problems of Coal-Fired Power Plants, Coal Cleaning Techniques and Coal Conversion Technologies*, Lignano Sabbiadoro, Italy, 1–17.
- SILVERMAN M.P., LUNDGREN D.G., 1959, *Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields*. J. Bacteriol., 77, 642–647.
- TORMA A.E., 1972, *Biohydrometallurgy of cobalt and nickel*. TMS Paper Select., Metal. Soc. A.I.M.E., Paper No. 72–77.
- TORMA A.E., 1988, *Leaching of metals*, [In:] *Biotechnology*; V. 6b, Special Microbial Processes, (Eds.) Rehm H.J. & Reed G., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft.

Cwalina B., Ledakowicz S., Fischer H., Effect of pH-adjustment in leaching solution on chemical and bacterial extraction of nickel from pentlandite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 125–133 (in Polish)

The influence of pH-adjustment in leaching solution on chemical and biological extraction of nickel from pentlandite ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) has been investigated. It was demonstrated that regulation of pH may be favourable for chemical processes carried out in sterile conditions, when biochemical processes of sulphur oxidation to sulphuric acid do not take place. Adjustment of pH in the leaching systems is not recommended in processes carried out in the presence of bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* because bacterial metabolic activity contributes to acidification of leaching environment.

A.A.S. SEIFELNASSR,* A.A. AHMED**

ENRICHMENT OF ABU-TARTUR PHOSPHATE ORE WASTES

In this work, the amenability of upgrading the reject generated from beneficiating Abu-Tartur phosphate ore by magnetic separation was investigated by two methods: leaching with acetic acid solutions and froth flotation. The reject is characterized by its ferrous dolomite impurities. To optimize the leaching process, the effects of grain size, acetic acid concentration, acid/solid ratio and the reaction time on loss on ignition percent were investigated. The results of this series of experiments gave unsatisfactory results. Separation of phosphate minerals from the associated impurities has been successfully achieved by flotation. The studied parameters such as particle size distributions, conditioning time, mode of collector addition and depressant type were investigated to reach optimum conditions. The experimental results show that, it is possible to obtain phosphate concentrate assaying 30% P_2O_5 and 0.75% MgO with P_2O_5 recovery of about 75% from a feed assaying 23% P_2O_5 and 3.77% MgO.

INTRODUCTION

For many years the mining industry has considerable interest in reprocessing the wastes of mineral processing plants. The most satisfactory way of dealing with wastes is to make positive use of them, such as reprocessing in order to recover additional values.

Abu-Tartur phosphate (Egypt) beneficiation process discards large amount of phosphate tailings as magnetic wastes and slimes. These wastes represent about 20% of the run-of-mine ore. Out of this, the magnetic waste assays about 23% P_2O_5 and comprises about 10% of the mined P_2O_5 value (Abu-Tartur, 1990). Therefore, recovery of phosphate values from those tailings would provide additional substantial amount of phosphate values annually. These tailings consisted mainly of ankerite, dolomite and pyrite in addition to phosphate minerals. The dolomitic impurities cannot be reduced by conventional techniques to produce concentrates containing less than 1%MgO.

*Mining Engineering Department, Faculty of Mining and Petroleum Engineering, Suze Canal University, Suez, Egypt.

**Mining and Metallurgy Engineering Department, Faculty of Mining Engineering, Assiut University, Egypt.

Several efforts to eliminate the dolomitic impurities from phosphate ores have been reported. These efforts are concerned with the application of calcination, flotation, acid washing, and magnetic separation. Although calcination is one of the better known processes (Zafar et al., 1995; Kaljuvee et al., 1995) it suffers from several serious drawbacks, among which are the high energy needed as well as the low reactivity of the end product (Bibawy, Yousef, 1983; Elgillani, Abouzeid, 1993). In order to avoid the physico-chemical changes in the nature of the phosphate minerals as well as the problems encountered in using this product, flotation of carbonates from calcareous phosphate ores may be more beneficial. Also, acid washing process can be applied successfully in this respect.

Extensive research work on flotation behavior of carbonates from phosphate minerals has been conducted under various experimental conditions (Elgillani, Abouzeid, 1993; Moudgil, Chanchani, 1985; Houot et al., 1985; Anazia, Hanna, 1988; Acarkan et al., 1992; Rao et al., 1985; Houot). Some other attempts concerning the flotation of carbonates from phosphate ores, using anionic, cationic and amphoteric collectors in both acid and basic environments have been also reported (Moudgil, Chanchani, 1985; Houot et al., 1985). Theoretical contribution (Elgillani, Abouzeid, 1993) based on thermodynamic analysis of phosphate-carbonate-water system showed that it is possible to float carbonates from phosphates in acidic media (pH = 5.8) using an oleate collector in the presence of phosphate and calcium precipitating and complexing ions. The theoretical concept was confirmed experimentally using pure minerals. Also different Egyptian calcitic-dolomitic phosphate ores were successfully upgraded by flotation in acidic media (Mostafa et al., 1980; Orphy et al., 1969; Orphy et al., 1968; Abouzeid et al., 1992; Abdel, 1994; Taha et al., 1977; Abdel-Hamid, 1989; Ramadan et al., 1995; Boulous et al., 1994; El-Shafei, Abu-Gharib, 1977; Mostafa et al., 1980).

Some low grade calcareous phosphate ores around the world were treated by acid washing with dilute acetic acid solutions (Abu-Eishah et al., 1991; Abu-Eishah et al., 1991; Ahmed, 1996). The technique of acid washing for the reduction of carbonates content of phosphate ores was proposed by some authors (Sadeddin, Abu-Eishah, 1990). This technique is based on using dilute acetic acid solutions as a leaching agent for the calcium carbonates without affecting the phosphate mineral itself. Abu-Eishah et al. (1991) reported the reasons of why acetic acid is preferable than other acids. From these reasons, acetic acid is a weak organic acid whose salts are highly soluble in water and are easily separated from the beneficiated solid phosphate product by filtration. Also the dilute acid will be less destructive if some of the produced acetate solution is added to the reaction solution or recycled to the process. They also explained the routes for the recovery of acetic acid from acetate solutions.

In this work, both acid washing and flotation approaches were applied to upgrade the phosphate wastes (the magnetic stream) produced from the high gradient magnetic separator (HGMS) at Abu-Tartur mine to obtain acceptable phosphate product.

EXPERIMENTAL

Materials

Test sample. A representative sample was collected from the magnetic fraction of the high gradient magnetic separator (pilot plant) at Abu-Tartur mine. The received sample has a particle size of 82% – 200 μm . The chemical analysis of the received sample is shown in Table I. The X-ray diffraction (XRD) analysis of the sample showed that mineralogical constituents of the waste sample are mainly apatite, ankerite, quartz and pyrite.

Leaching reagents. Glacial acetic acid was used for acid washing tests.

Flotation reagents. Oleic acid and MIBC were used as collector and frother respectively, sulphuric acid, phosphoric acid and mixture of them (1:1) were chosen as pH regulators and depressants for phosphate minerals.

Table 1. Chemical analysis of the head sample

Component	%	Component	%
P ₂ O ₅	23.2	Na ₂ O	0.88
CaO	42.69	K ₂ O	0.09
MgO	3.77	L.O.I	16.24
Al ₂ O ₃	0.64	I.R.	2.71
Fe ₂ O ₃	1.35		

Procedure

The dissolution tests were carried out in a glass reactor of 1000 cm³ capacity. The pulp was stirred with a variable speed mechanical stirrer fitted with a stainless steel impeller. At the beginning of each run a known weight of the phosphate sample was added to known weight and concentration of diluted acetic acid solutions in a continuous stirred reactor vessel. The reaction has been conducted for a specified time at room temperature. After the completion of each leaching run the content of the reaction vessel was then filtered and washed with water to remove any soluble matter. The solid leached residues were dried and analyzed for its loss on ignition (L.O.I) percent as a quick assessment for the amount of carbonates in the sample.

The flotation experiments were carried out as follows: 100 grams of the undeslimed sample were added to 1000 cm³ of tap water in a Denver sub-aeration flotation machine of 1 liter capacity. pH of the slurry was adjusted at pH value of (5.8 during conditioning and flotation by adding the phosphate depressant and pH controlling reagents. It is worth to mention here that the pulp pH remains nearly constant during flotation tests. This may be due to the fact that ankerite is an inert type

of carbonate. The collector dosage (oleic acid) was added in stages after conditioning the pulp for two minutes and the pulp was further conditioned for another two minutes in absence of air flow. One minute before flotation two drops MIBC were added as a frother. Then air flow was opened and the flotation continued until barren froth was observed (2–3 minutes). Both the carbonate float and unfloated phosphate concentrate were filtered, washed, dried, weighed and analysed. It is worth to mention here that the loss on ignition (LOI) was used as a fast and convenient assaying parameter to assess the carbonate content in both carbonate float and phosphate concentrate.

RESULTS AND DISCUSSION

Acid washing

The experiments were carried out batchwise to investigate the influence of different parameters such as particle size, concentration of acid solutions, liquid/solid ratio and leaching time on the dissolution of carbonates from the dolomitic phosphate ore.

The effect of particle size on leaching process was investigated using three representative samples of the feed ground to 82% – 200 μm , 100% – 200 μm and 100%

– 160 μm . The results showed that fine grinding to – 160 μm decrease the loss on ignition only by about 2%. The samples of 82% – 200 μm was found to be sufficient for all subsequent experiments. The increase of the acetic acid upto 14%, had negligible effect on the rate of leaching. This may be attributed to the fact that the ore is dolomitic whose reactivity with acetic acid solutions is poor. Moreover, the effects of both liquid/solid ratio and the reaction time on the leaching process were studied and found to have insignificant effects on the dissolution rate of carbonates from the phosphate waste sample.

In conclusion, the treatment of the given phosphate waste sample by acetic acid leaching is not technologically feasible. Therefore, an alternative approach, flotation, is suggested and investigated in order to upgrade the magnetic wastes. The results of these investigations are described in the following section.

Flotation results

It is worth mentioning that the test sample contains a very low percentage of clays (Table 1). Therefore, the feed samples were subjected to the flotation tests without desliming.

For most of the tests reported herein, various parameters were fixed unless otherwise stated. The mixture of phosphoric acid and sulphuric acid (1:1), for

example, was used as pH regulator and depressing agent for phosphate minerals. The particle size of the sample was 92% passing 200 microns sieve, impeller speed was 1200 rpm and conditioning time was 2 minutes.

Effect of particle size

Size distribution of the material being floated is important in determining flotation performance. The preliminary flotation tests conducted with the as-received sample (82% - 200 μm) gave very poor flotation results. Therefore, the waste phosphate sample was further ground to different size distributions (Table 2) in order to achieve better liberation of phosphates from the associated gangue materials. The results of these experiments are presented in Figures 1 and 2. Figure 1 shows that the carbonate recovery was enhanced markedly by reducing the particle size of the feed material. Figure 2 depicts the relationship between the loss on ignition and the feed

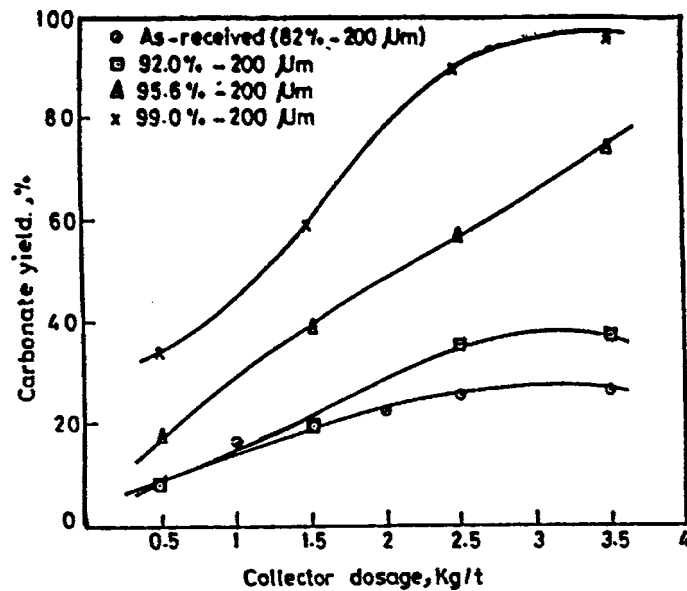


Fig. 1. Effect of particle size distribution on carbonate recovery

particle size in terms of percent of -200 μm size fraction which is taken as a measure of carbonate content of the floated material. It is clear that the selectivity of carbonate flotation is highly improved when the grinding was just enough to liberate the phosphates from other minerals which was reached at 92% - 200 μm . Further grinding led to abrupt decrease in the selectivity of carbonate flotation and, hence, decreased the grade and recovery of the phosphate concentrate as a result of bulk flotation beyond the optimum liberation size.

Table 2. Particle size distribution of different grinding times

Size fraction, μm	Weight, %			
	As-received	5 min	10 min	20 min
+200	17.97	7.64	4.40	1.10
-200 + 100	41.36	34.50	20.72	5.16
-100 + 63	28.47	23.82	12.02	6.32
-63 + 32	3.48	16.24	12.18	13.46
-32	8.72	17.80	50.68	73.96

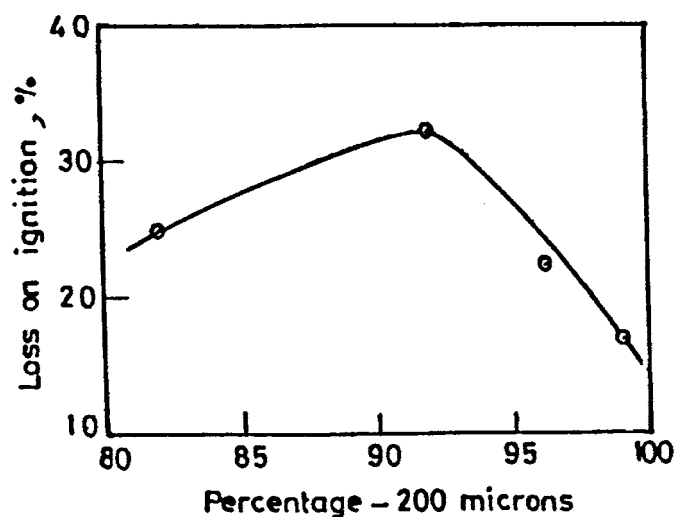


Fig. 2. Effect of particle size on loss on ignition of floated carbonates from the phosphate wastes (at 2.5 kg/t collector dosage)

From the above discussion, the size distribution of the sample 92% - 200 μm could be taken as an optimum grinding for flotation of the given material. Hence, all subsequent experiments were carried out with the material of that specific particle size distribution.

Effect of conditioning time

Studies to date have revealed that conditioning time plays a very important role in flotation. Tests conducted (at a collector dosage of 2.5 kg/t) to determine the influence of conditioning time on flotation behaviour of carbonates from phosphates yielded somewhat surprising results. It was found that the flotation recovery of carbonates remained relatively constant for all conditioning times tested. Also, the conditioning time appears to have no effect on the selectivity of carbonate flotation. Since the

phosphate mineral is depressed by sulphuric acid–phosphoric acid mixture, it could be hypothesized that the collector (oleic acid) adsorbs immediately on the carbonate surfaces in a very short time and stays on the surface, as long as conditioning is on, without change. This may be attributed to the higher affinity of oleate collector to be adsorbed onto carbonate surfaces.

Effect of the mode of collector addition

Two sets of experiments were carried out at different modes of collector addition to the feed slurry to determine their effects on the flotation behaviour of carbonate gangue material. In the first set, the oleic acid (collector) was added to the feed slurry all at once (batch). While in the second set, the dosage of oleic acid was added in stages to the feed pulp. After each addition of collector amount and conditioning, the air valve was opened and the flotation continued until barren froth was observed. Then, another amount of collector was added, conditioned and floated until barren froth was obtained, and so on. In both sets of experiments, the required collector dosage was kept constant. The results of these experiments are given in Figures 3, 4 and Table 3. It can be seen from Figure 3 that beyond about 1.5 kg/ton of oleic acid addition, the flotation recovery of carbonate material was significantly enhanced through the addition of oleic acid in stages. For instance flotation recovery of only 23% was obtained when an oleic acid dosage of 2.5 kg/ton was added all at once as compared with 36% resulted from the same oleic acid dosage of 2.5 kg/ton added in

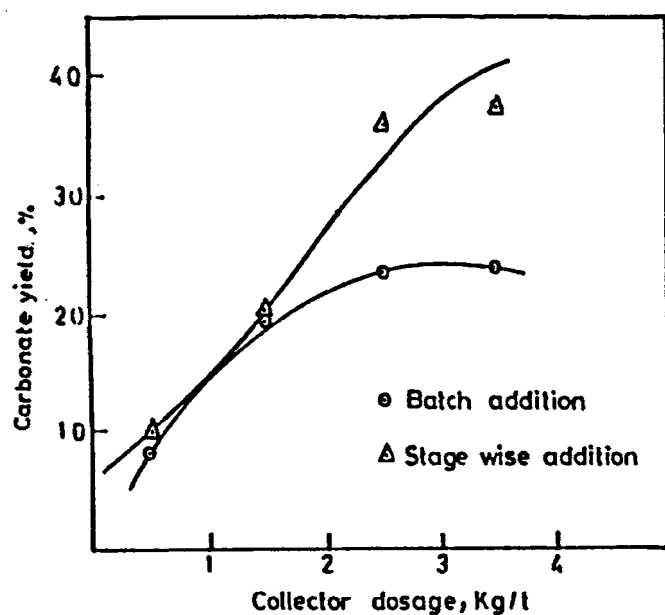


Fig. 3. Effect of mode of collector addition on the carbonate recovery

stages to feed pulp. The selectivity of carbonate flotation was also improved as shown in Fig. 4, when the collector dosage added to the feed slurry in stages. The superiority, in terms of carbonate flotation, of adding the collector dosage in stages could be interpreted as follows: The highly reactive surfaces of carbonate particles adsorb rapidly the collector (oleic acid) molecules. Moreover, there could be less share of collector between the highly reactive surfaces. Also, there will be less chance of reaction between collector ions and heavy metal ions (e.g., Ca^{2+} and Mg^{2+}) in the system which leads to the formation of heavy metal-oleate complexes. The

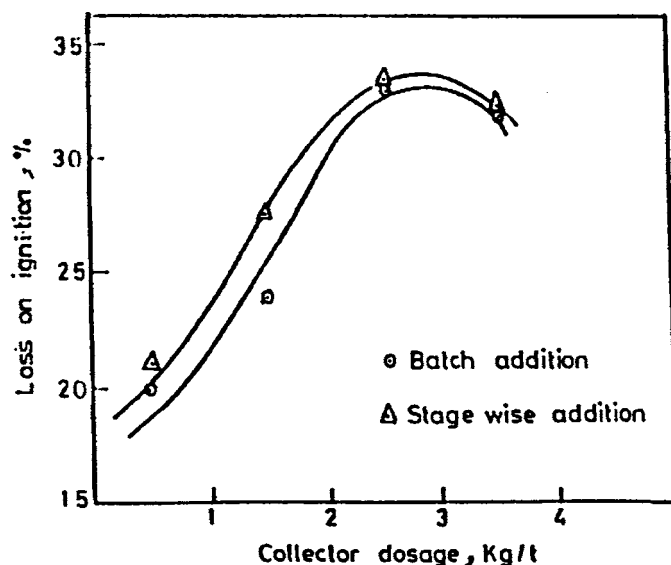


Fig. 4. Effect of mode of collector addition on the loss of ignition of floated carbonates from the phosphate wastes

phenomenon of forming heavy metal-oleate complexes, which will precipitate afterwards, may be more enhanced in the case of adding a large amount of collector to the feed slurry at once (batch).

Table 3 : Effect of the mode of collector addition on the flotation process

Collector dosage, kg/t	Batch addition				Stage wise addition			
	Floats		Non floats		Floats		Non floats	
	Yield, %	L.O.I%	Yield, %	L.O.I%	Yield, %	L.O.I%	Yield, %	L.O.I%
0.5	8.06	21.31	91.94	16.10	8.06	21.31	91.94	16.10
1.5	19.7	24.10	80.30	14.64	20.03	27.49	79.97	13.75
2.5	23.3	33.13	76.70	11.45	36.07	33.30	63.93	7.01

3.5	24.02	32.11	75.98	11.56	37.50	32.39	62.50	6.97
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------

Effect of depressant type

To determine the effect of depressant type, a series of tests was performed. The results are presented in Figure 5, 6 and Table 4. It is obvious that the flotation performance of carbonate (in terms of grade) followed the order: $H_3PO_4 >$ mixture (1:1) of H_3PO_4 and $H_2SO_4 >$ H_2SO_4 up to the reasonable collector dosage (2.5 kg/t).

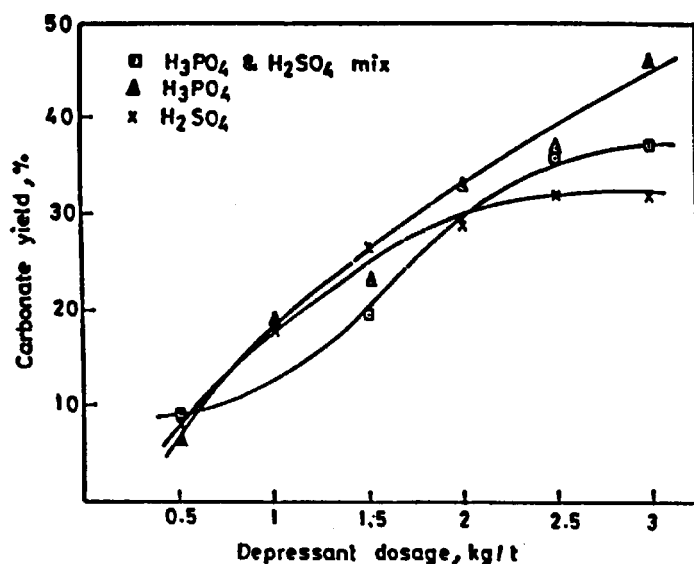


Fig. 5. Effect of depressant type on the carbonate recovery

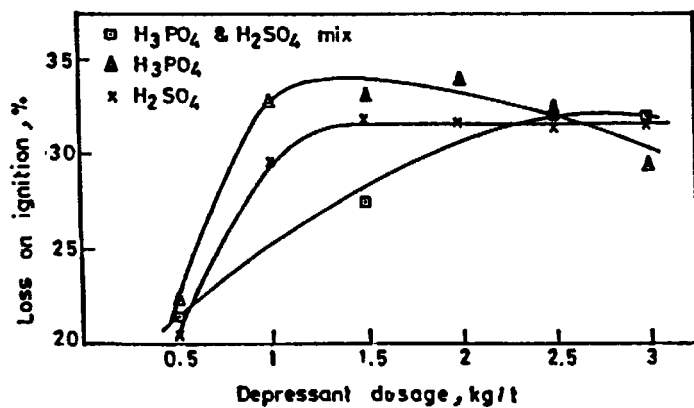


Fig. 6. Effect of depressant type on the L.O.I. of the floated carbonates from the phosphate wastes

Similar results (Abouzeid et al., 1992; Abdel, 1994; Taha et al., 1977, Abdel-Hamid, 1989; Ramadan et al., 1995) concerning other calcareous and/or dolomitic phosphate ores were obtained. It is suggested that the aqueous CaHPO_4 is most probably the species responsible for apatite depression. Using H_2SO_4 as a depressant will result in precipitating or complexing part of the free dissolved calcium ion. This will reduce the concentrations of aqueous CaHPO_4 and depression of phosphate in the presence of H_3PO_4 will be better than their depression action in the presence of H_2SO_4 (Elgillani, Abouzeid, 1993). In practice, mixed solutions of $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ could be used during conditioning and flotation in order to reduce the cost of using the expensive H_3PO_4 alone.

Collector dosage, kg/t Table 4. Effect of depressant type on the flotation process

	Floats		Non floats	
	Yield, %	L.O.I., %	Yield, %	L.O.I., %
Depressant type: sulphuric acid				
	8.17	20.18	91.83	16.17
	17.89	29.74	82.11	13.62
	26.39	31.77	73.61	11.75
	29.08	31.62	70.92	10.3
	31.6	31.68	68.4	9.48
	31.8	31.65	68.2	9.43
Depressant type: phosphoric acid				
0.5	7.38	22.45	92.26	16.03
1.0	19.01	32.7.3	80.99	12.69
1.5	23.42	33.33	76.58	11.35
2.0	33.6	34.0	66.4	7.64
2.5	37.05	32.05	62.95	7.35
3.0	46.55	28.77	53.45	5.8
Depressant type:mixture of sulphuric and phosphoric acids (1:1)				
0.5	8.06	21.31	91.94	16.1
1.0				
1.5	20.03	27.49	79.97	13.74
2.0				
2.5	36.07	32.32	63.93	7.57
3.0	37.5	32.40	73.81	6.96

In our case of using H_3PO_4 alone a phosphate concentrate assaying 30.1% P_2O_5 (at P_2O_5 recovery of 75.3%) and 0.75% MgO was obtained from a feed material assaying 23% P_2O_5 and 3.77% MgO . The phosphate concentrate results from using H_2SO_4 as depressant, assayed 25.5% P_2O_5 with P_2O_5 recovery of 77%. When 1:1 mixture of

H₃PO₄ and H₂SO₄ was used the resulted phosphate concentrate assayed 27% P₂O₅ with P₂O₅ recovery of 75%. XRD analyses of the phosphate product and the tailings produced from flotation tests conducted using H₃PO₄ as an apatite depressant showed that ankerite is almost removed from the feed material. This is a further confirmation of the chemical analysis of test products.

In summary, the test sample was ground to attain different size distributions. The optimum grind size was that of 92% – 200 microns. Oleic acid was used as a collector at various dosage levels and the optimum dose was about 2.5 kg/t. Several acidic depressants were tested to enhance the flotation response of carbonates from the phosphate values. All of the depressants improved the yield significantly, but the influence on the grade was different. On the basis of the above flotation conditions, it was possible to obtain a final phosphate concentrate with grade of 30.1% P₂O₅ and 0.75% MgO and recovery of 75.3% P₂O₅ from undeslimed feed assaying 23% P₂O₅ and 3.77% MgO.

CONCLUSIONS

The main features revealed in this study can be summarized as follows:

The amenability of reprocessing the phosphate wastes of Abu-Tartur mine generated from the magnetic separation process is very low when the wastes are leached with acetic acid solutions due to the poor reactivity of ferriferous dolomite with acetic acid.

Selective flotation of carbonate gangue material (mainly ankerite) from Abu-Tartur phosphate wastes (magnetic fraction from HGMS) using oleic acid as a collector has been successfully attempted by depressing the phosphates with phosphoric acid, sulphuric acid or a mixture of phosphoric and sulphuric acids.

For efficient use of flotation process to upgrade the phosphate waste, grinding to about 92% – 200 µm is required for adequate liberation of phosphates from its associated gangue minerals.

It was found that the mode of collector addition to slurry has an important effect on the performance of carbonate flotation. When compared with adding the collector dosage all at once, stage wise addition of the collector dosage gave superior flotation results.

Conditioning time has no influence on carbonate flotation. The optimum conditions under which an acceptable phosphate concentrate was obtained are : 92% – 200 µm particle size, two minutes conditioning time, 2.5 kg/ton collector dosage at pH value of 5.8. It was possible to obtain a phosphate concentrate of grade of 30% P₂O₅ and 0.75% MgO with recovery of 75% P₂O₅ from the feed containing 23% P₂O₅ and 3.77% MgO.

REFERENCES

- ABDEL RAHMAN A.A., 1994, *Beneficiation of phosphate rock by flotation*, IV Mining, Petroleum and Metall. Conf., Assiut.

- ABDEL-HAMID H.F., 1989, *Upgrading of Red Sea dolomitic phosphate ores by froth flotation*, Journal of the Egyptian Society of Engineers, 28, 2, 69–74.
- ABOUZEID A.M., NEGM, A.A., SEIFEL NASSR A.A.S., 1992, *Upgrading of Hamrawein low grade phosphate stock using sea water*, proceedings of Mining, Petroleum and Metall. Conf., Cairo 2–4 Febr., 3, 311–319.
- ABU-EISHAH S.I., MUTHAKER M., TOUQUAN M., 1991, *A new technique for the beneficiator of low grade carbonate-rich phosphate rocks by digestion with dilute acetic acid solutions, Pilot plant testing results*, Mineral Engineering, 4, 516, 573–586.
- ABU-EISHAH S.I., EL-JALLAD I.S., MUTHAKER M., TOUQUAN M., SADEDDIN W., 1990, *Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions, optimization of operating conditions for Ruseifa Jordan phosphate*, Inter. J. Mineral Processing, 31, 115–126, 1991. *Abu-Tartur 1990 detailed project*, report No. 1037.
- ACARKAN N., ONAL G., CALIK M.S., 1992, *Reverse flotation of calcareous phosphate ores*, Proc. of 3rd conf. Min. Pet. and Metall., Cairo Univ., 242–251.
- AHMED A.A., *Upgrading of Qusseir low grad calcareous phosphate ore by leaching process*, 1996, Bull. of Faculty of Engng., Assiut Univ., 24, 2, 135–139, July.
- ANAZIA I., HANNA J., 1988, *Innovative Process for beneficiation of dolomitic phosphate ores*, Int. J. of Min. Process., 23, 311–314.
- BIBAWY T.A., YOUSEF A., 1983, *Inverse anionic flotation of Egyptian dolomitic phosphateores*, Aufbereitungs-Technik, 5, 262–269.
- BOULOUS T.R., MUSTAFA S.I., ABDEL KHALEK N.A., 1994, *Flotation versus high intensity magnetic separation of calcareous sedimentary phosphate*, 11th Industrial Minerals International Congress, Berlin, 155–160, 24–27 April.
- ELGILLANI D. A., ABOUZEID A.Z.M., 1993, *Flotation of carbonates from phosphate ore in acidic media*, Int. J. Mineral Processing, 38, 235–256.
- EL-SHAFAEI S.B., ABU-GHARIB E.E., 1977, *Upgrading of Abu-Tartur phosphate*, 2nd Arab. Conf. for Mineral resources, Morocco, 119–127.
- HOUOT R., *Beneficiation of phosphatic ore through flotation. Review of industrial applications and potential developments*, Int. J. Min. Process., 9, 353–384.
- HOUOT R., JOUSSEMENT R., TRACEZ J. AM BROUARD R., 1985, *Selective flotation of phosphate ores having a siliceous and/or carbonate gangue*, Int. J. of Mineral Process, 14, 4, 245–264.
- KALJUVEE T., KUUSIK R., VEIDERMA M., 1995, *Enrichment of carbonate-phosphate ores by calculation and air separation*, Inter. J. Mineral Processing, 43, 113–121.
- MOSTAFA S.N., ABU GHARIB E.A., DARDIR A. A., 1980, *Beneficiation of Abu-Tartur phosphate ores*, *Annals of the geological survey of Egypt*, X, 1069–1085.
- MOSTAFA S.N., ABU-GHARIB E.A., DARDIR A.A., 1980, *Beneficiation of Abu-Tartur phosphate ores*, *Annals of the geological survey of Egypt*, X, 1069–1085.
- MOUDGIL B.M., CHANCHANI R., 1985, *Flotation of apatite and dolomite using sodium oleate as the collector*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. Soc. Mining Eng., AIMI 278, 13.
- ORPHY M.K., YOUSEF A.A., HANNA H.S., 1968, *Beneficiation of low grade phosphate ore. Part I. Mining & Minerals Engineering*, 44–50, May 1968 & Part II, 48–54, October.
- ORPHY M.K., YOUSEF A.A., HANNA H.S., BIBAWY T.A., 1969, *Anionic flotation of Nil Valley phosphate ores*, Mining Magazine, 121, 3, 183–191, Sept.
- RAMADAN A.M., ELGILAN, D.A., MOHARAM M.R., TAHA T.A., 1995, *Beneficiation of Hamrawein phosphate ore using sea water*, AL-Azhar Eng. Fourth Inter. Conf., Cairo, December. 16–19, 163–173.
- RAO D.V., NARAYANAN M.K., NAYAK U.B., ANANTHAPADMANA-BHAN K., SOMASUNDARAN P., 1985, *Flotation of calcareous mussorit phosphate ore*, Inter. J. Min. Process. 14, 57–66.

- SADEDDIN W., ABU-EISHAH S.I., 1990, *Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution*, Inter. J. Min. Processing, 30, 113–125.
- TAHA F., ABU GHARIB E.E., EL-GAYLANI D., 1977, *Reprocessing of Safaga phosphate mines' reject*, First Conf. of Mining & Metall. Technology, Assiut, Feb. 7–9, 1, 325–334.
- ZAFAR Z.I., ANWAR M.M., PRITCHAR D.W., 1995, *Optimization of thermal enegiciation of a low grade dolomitic phosphate rock*, Inter. J. Miner. Processing, 43, 123–131.

Seifelnassr A., Ahmed A., Wzbogacanie odpadów rudy fosforytowej z Abu-Tartur w Egipcie. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 135–147 (in English)

Badano możliwość wtórnego wzbogacania odpadów powstałych z separacji magnetycznej fosforytów ze złoża Abu-Tatur przez zastosowanie ługowania kwasem octowym i na drodze flotacji. Odpad charakteryzuje się tym, że zawiera związki żelaza oraz dolomit. Dla zoptymalizowania procesu ługowania badano wpływ takich parametrów jak wielkość ziarn, stężenie kwasu octowego, stosunek ilości kwasu do zawartości części stałych oraz czas ługowania. Miarą przebiegu procesu była wielkość strat prażenia. Przeprowadzone badania ługowania nie dały zadawalających wyników. Dobre wyniki uzyskano przy separacji fosforytów od towarzyszących zanieczyszczeń na drodze flotacji. Dla zoptymalizowania warunków prowadzenia procesu przebadano wpływ następujących parametrów: skład ziarnowy, czas mieszania, sposób dozowania odczynników oraz rodzaj stosowanych depresorów. Wyniki badań wskazują, że z nadawy o zawartości 23% P_2O_5 i 3,77% MgO istnieje możliwość otrzymania koncentratu fosforytowego zawierającego 30% P_2O_5 przy zawartości MgO 0,75% i uzysku 75% P_2O_5 .

Kazim Esber ÖZBAS*, Sedat BILGEN*, Cahit HICYILMAZ*, Mustafa Versan KÖK**

THERMOGRAVIMETRIC BEHAVIOUR OF SOME TURKISH LIGNITES OF DIFFERENT SIZES

In this study, thermogravimetric behaviour of Soma and Tuncbilek lignites of Turkey, and the effect of different particle sizes on thermal properties of these lignites were investigated. Samples were firstly crushed by jaw crusher under close control and four different size fractions were obtained. By using approximately 10 mg samples, non-isothermal thermogravimetry (TG/DTG) experiments were carried out in a temperature range of ambient to 900 °C in air atmosphere. Linear heating rate of 10 °C/min and air flow rate of 5 ml/min were chosen as operating parameters. Peak and burn-out temperatures were slightly decreased as the particle size decreased. Kinetic parameters of the samples were obtained from differential thermogravimetric data by using an Arrhenius type reaction model. TG/DTG thermograms of both samples showed two reaction regions at two different temperature ranges; first region was found to be due to the combustion of carbon part of the samples, and the second region was due to the decomposition of the mineral matter in the samples. Lower activation energies were found for Soma samples than Tuncbilek samples. Particle size had almost no effect on the activation energies in the major combustion region of the both samples. Thermogravimetry was found to be very suitable for combustion characterization of coal samples.

INTRODUCTION

Turkey has approximately 0.2% of the world total lignite reserves and the uses of lignites are mainly for power generation by thermo-power plants, household heating, and other industrial branches. In our country, electricity is produced by thermo and hydro-power plants, and 52% of the total production is obtained by thermo-power plants. Around 52% of the thermo-power plants of Turkey is lignite dependent for power generation (Köktürk and Narin, 1994; Esin, 1994). Therefore, it is very important to have a knowledge of combustion characteristics of such fossil fuels.

Thermogravimetric analysis (TG), differential thermogravimetric analysis (DTG) and the differential scanning calorimetry (DSC) are the methods widely used in characterizing fossil fuels undergoing combustion or pyrolysis (Kök and Okandan, 1992; Vasandani and

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

** Middle East Technical University, Petroleum and Natural Gas Engineering Department, Ankara, Turkey.

Shah, 1994; Cumming and Mclaughlin, 1982; Warne, 1990; Shah et al., 1994; Cumming, 1989). Thermogravimetry, by definition, can be used to measure any reaction involving mass change.

Coal is the most important of all the fossil fuels for steam generation. In the design of industrial coal-fired boiler furnaces, it is of importance to have an assessment of the reactivity of the intended fuel, because coal is a physically heterogeneous and chemically complex mixture of organic and inorganic species which undergoes appreciable physico-chemical changes when heat-treated. If it is proposed to change the fuel supply for an existing installation, it is advantageous to have a test which allows the burning characteristics of alternative fuels to be compared with the original in terms of reaction burning rate. Ignition and combustion of coal by mechanical stokers, fluidized beds, or gasifiers is accompanied by weight loss, thermal decomposition, diffusion, and heat transfer. These, in turn, are influenced by the nature of the coal, particle size, density, and porosity, all of which affect the thermal processes occurring in the coal (Podder et al., 1995; Shah et al., 1994).

Cumming (1994) has developed a method for describing the reactivity or combustibility of solid fuels, such as lignite, bituminous coals and petroleum coke, in terms of a weighted mean apparent activation energy, derived from simultaneous TG/DTG readings on 20 mg sample heated at a constant rate in a flowing air atmosphere. He proposed that mean activation energy is the established method which involves recording overall temperatures on the burning profile curve.

Gold (1980) demonstrated the occurrence of exothermic reactions associated with the production of volatile matter in or near the plastic region of coals studied. He concluded that the temperature and the magnitude of the exothermic peak was strongly affected by the heating rate, sample mass, and particle size. Morgan and Robertson (1986) pointed out that coal burning profiles obtained from thermogravimetric analysis depend on coal properties and particle size. Jayaweera et al. (1989) studied the effect of particle size on the percentage weight loss of a low quality bituminous coal during combustion in air by thermal analysis. It was found that the method of sieving used to prepare the samples of different particle size have a significant effect on the results. Shah et al. (1994) studied combustion of different size coal samples. The results revealed that the effect of reduction in particle size of coal was advantageous insofar as a reduction in particle size caused a decrease in the ignition temperature.

The objective of this study is to determine the thermogravimetric behaviour of Soma and Tuncbilek lignites, and to determine the effect of different particle sizes on the thermal properties of these lignites.

MATERIALS AND METHODS

Samples

In this study, Soma and Tuncbilek lignites which are fed to the power plants were used. Both of the samples were crushed by using jaw crusher under close control, and four different size fractions of the samples were obtained. The size fractions were chosen depending on the feed sizes of the thermo-power plants of Soma and Tuncbilek region. The results of dry screen analyses of the samples were given in Table 1. Proximate analyses of the samples determined by TG/DTG experiments were given in Table 2.

Equipment

In order to determine the combustion and kinetic properties of the samples, non-isothermal thermogravimetry experiments were carried out by Polymer Lab. PL-TGA 1500 thermal analyser unit.

Operating procedure

Table 1. Dry screen analyses of Soma and Tuncbilek samples

Sample	Size fraction, mm	Weight, %	Cumulative weight, % screen oversize	Cumulative weight, % screen undersize
Soma	-30+18	22.05	22.05	77.95
	-18+10	23.51	45.56	54.44
	-10+0.5	45.07	90.63	9.37
	-0.5	9.37	100.00	-
Tuncbilek	total	100.00		
	-30+18	30.55	30.55	69.45
	-18+10	32.79	63.34	36.66
	-10+0.5	31.55	94.89	5.11
	-0.5	5.11	100.00	-
	total	100.00		

Table 2. Proximate analyses of Soma and Tuncbilek samples by thermogravimetry

Sample	Moisture, %	Volatile matter + fixed carbon, %	Ash %
Soma feed	4.54	56.11	39.35
Soma -30+18 mm	5.72	50.82	43.46
Soma -18+10 mm	6.40	51.99	41.61
Soma -10+0.5 mm	6.64	52.78	40.58

Soma -0.5 mm	6.99	51.58	41.43
Tuncbilek feed	2.60	46.31	51.09
Tuncbilek -30+18 mm	2.48	44.73	52.79
Tuncbilek -18+10 mm	2.30	43.80	53.90
Tuncbilek -10+0.5 mm	2.69	47.26	50.05
Tuncbilek -0.5 mm	2.40	41.28	56.32

The TG/DTG experiments were performed by using approximately 10 mg samples at a linear heating rate of 10 °C/min over a temperature range of ambient to 900 °C with an air flow rate of 5 ml/min. Prior to the experiments TG/DTG unit was calibrated for temperature readings using indium as melting standard.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermogravimetric properties

Theoretically, combustion of fuel can be initiated whenever oxygen comes in contact with fuel. However, the temperature and composition of the fuel and oxygen supply dictate the nature of the reaction. In the temperature region of 200 and 350 °C all coals start to lose small amounts of pyrolysis water from decomposing phenolic structures, and oxides of carbon from carboxylic and carbonyl groups. At around 350 °C primary carbonization starts initially with the release of carbon dioxide and hydrogen. With increasing temperature, methane and other lower aliphatics are evolved together with hydrogen, carbon monoxide and alkyl aromatics.

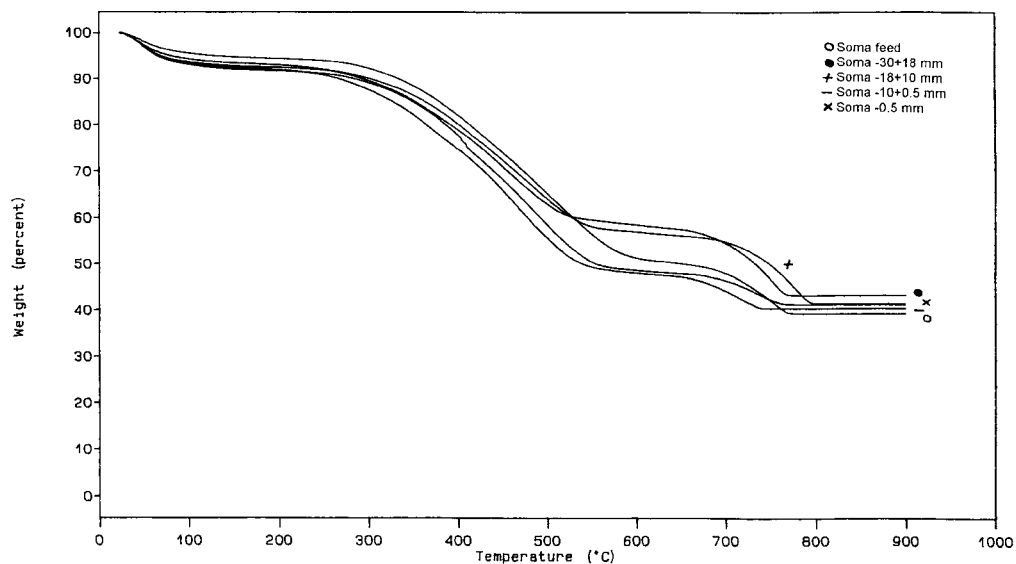


Fig. 1. TG curves of different size fractions of Soma lignite sample

Effect of particle size on the burning profiles of the samples used is given in Figs. 1, 2. The thermograms of all the size ranges show slight differences in peak and burn-out temperatures and residue amount depending on the mineral matter and

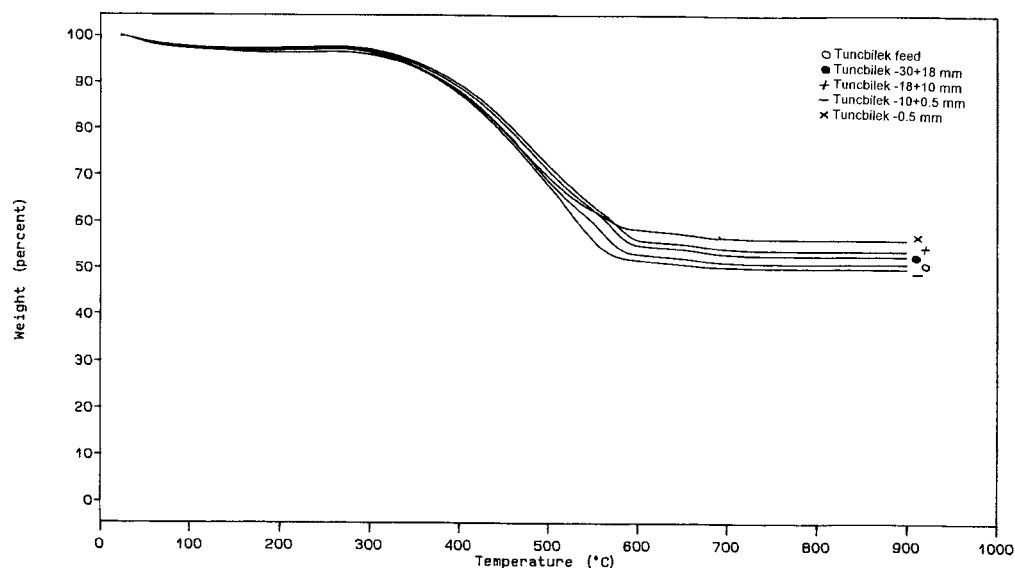


Fig. 2. TG curves of different size fractions of Tuncbilek lignite sample

fixed carbon content. Peak temperature is the temperature at which the rate of weight loss is at maximum. Peak temperatures of all size fractions of the two samples decreased slightly as the particle size decreased. The temperature at which the maximum combustion rate occurs is taken as a measure of combustibility. Lower temperature indicates more easily burned samples. The increased surface area of the samples due to decrease in size, allowed more rapid start of ignition. Burn-out temperatures indicating the end of the sample oxidation were also affected by the change in particle size. With the decrease in particle size, burn-out temperatures of the samples decreased slightly (Table 3).

Table 3. Thermogravimetric properties of Soma and Tuncbilek samples

Sample	Peak temperature, °C	Burn-out temperature, °C	Residue %
Soma feed	495.09	776.47	39.35
Soma -30+18 mm	458.27	769.51	43.46
Soma -18+10 mm	489.07	796.96	41.61
Soma -10+0.5 mm	468.21	738.58	40.58

Soma -0.5 mm	407.84	762.11	41.43
Tuncbilek feed	477.03	605.86	51.09
Tuncbilek -30+18 mm	570.78	607.69	52.79
Tuncbilek -18+10 mm	484.66	604.41	53.90
Tuncbilek -10+0.5 mm	520.63	591.27	50.05
Tuncbilek -0.5 mm	463.83	596.06	56.32

Kinetic analysis

Modeling of reaction kinetics for a combustion process is extremely complicated, because several components are simultaneously oxidized. In this study, thermogravimetric data were analyzed according to an Arrhenius-type kinetic model

$$dw/dt = A_r \exp(-E/RT)w^n$$

where dw/dt is the rate of weight change of the reacting material, A_r the Arrhenius constant, E the activation energy, T the temperature, and n the reaction order (Kök and Okandan, 1992; Kök, 1993).

For analyzing the TG/DTG data, the model assumes that the rate of weight loss of the total sample is dependent only on the rate constant, the weight of the sample remaining and the temperature with assumed unity reaction order (Kök, 1993). So, the equation of Arrhenius-type kinetic model takes the following form;

$$(1/w)(dw/dt) = A_r \exp(-E/RT)$$

When $\log(1/w)(dw/dt)$ is plotted against $1/T$, the straight line obtained will have a slope equal to $E/2.303R$ and from the intercept the Arrhenius constant A_r can be estimated (Kök and Okandan, 1992). Table 4 lists the reaction parameters calculated by using this kinetic model.

Table 4. Kinetic parameters of Soma and Tuncbilek samples by thermogravimetry

Sample	Reaction region	Activation energy, kJ/mole	Arrhenius constant, 1/min
Soma feed	1	25.434	1.552
	2	152.376	$2.193 \cdot 10^6$
Soma -30+18 mm	1	26.047	1.828
	2	184.872	$1.406 \cdot 10^8$
Soma -18+10 mm	1	26.563	1.874
	2	203.149	$7.03 \cdot 10^8$
Soma -10+0.5 mm	1	26.146	2.296
	2	189.943	$3.148 \cdot 10^8$
Soma -0.5 mm	1	28.477	3.221
	2	193.618	$2.600 \cdot 10^8$
Tuncbilek feed	1	35.616	9.057
	2	85.661	$7.962 \cdot 10^3$

Tuncbilek –30+18 mm	1	35.807	8.570
	2	92.934	$1.854 \cdot 10^4$
Tuncbilek –18+10 mm	1	36.726	9.661
	2	143.266	$2.02 \cdot 10^7$
Tuncbilek –10+0.5 mm	1	31.979	4.988
	2	–	–
Tuncbilek –0.5 mm	1	41.778	26.242
	2	32.343	1.854

It was observed from the TG/DTG thermograms that both Soma and Tuncbilek samples have two reaction regions at two different temperature ranges. The first one of these regions starts approximately at 200 °C and ends at 500 °C, and the second region starts at 650 °C and ends at 750 °C. The first region represents the primary combustion region of the coal samples. Pyrolysis takes place in this region as well. The second region corresponds the decomposition of the mineral matter in the samples, because the decomposition temperatures of minerals in coals such as calcite, kaolinite are in the range of 650–850 °C (O'Gorman and Walker, 1973). It was also observed from the thermograms that the most of the weight losses occurred in the first regions, indicating combustion of carbonaceous parts of samples.

It was found that due to the decomposition mineral matter, both of the samples required higher activation energies in the secondary reaction regions. In general, Soma samples have lower activation energies than the Tuncbilek samples in the primary reaction region, but in the second region Soma samples have higher activation energies than Tuncbilek samples. The change in the particle sizes of the Soma and Tuncbilek samples had almost no effect in the activation energies of the primary reaction regions. Only –0.5 mm fraction of Tuncbilek sample gave higher activation energy than the feed sample. This is probably due to higher ash content of this fraction. On the other hand, depending on the mineral matter contents, different size fractions of the Soma sample showed slight changes in activation energies, whereas the size fractions of Tuncbilek sample required different activation energies in the secondary reaction regions.

CONCLUSIONS

Peak and burn-out temperatures of the samples studied were slightly affected by the change in particle size; as the particle size decreased peak temperatures and burn-out temperatures of the samples were decreased slightly.

TG/DTG thermograms of both samples showed two reaction regions at two different temperature ranges; first region which is in the range of 200–500 °C was found to be due to the combustion of carbon part of the samples, and the second region which was between 650–750 °C indicated that the decomposition of the mineral matter in the samples took place.

Lower activation energies were found for Soma samples than Tuncbilek samples by kinetic analyses of TG/DTG data. Particle size had almost no effect on the activation energies in the major combustion region of the both samples.

REFERENCES

- CUMMING J. W., 1984, *Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy*, *Fuel*, 63, 1436–1440.
- CUMMING J. W., MCLAUGHLIN J., 1982, *The thermogravimetric behaviour of coal*, *Thermochimica Acta*, 57, 253–272.
- CUMMING J. W., 1989, *A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars*, *Thermochimica Acta*, 155, 151–161.
- ESIN J., 1994, *Power generation by lignite dependent power plants and environment*, *Proceeding of Lignite Sector of Turkey Towards the Years of 2000 Symposium*, Ankara, Turkey, 63–73 (in Turkish).
- GOLD P. I., 1980, *Thermal analysis of exothermic processes in coal pyrolysis*, *Thermochimica Acta*, 42, 135–142.
- JAYAWEEERA S. A. A., MOSS J. M., THWAITES, M. W., 1989, *The effect of particle size on the combustion of Weardale coal*, *Thermochimica Acta*, 152, 215–225.
- KÖK M. V., OKANDAN E., 1992, *Effect of crude oil type and heating rate on combustion of crude oil-lignite mixtures*, *Fuel*, 71, 1499–1503.
- KÖK, M. V., 1993, *Use of thermal equipment to evaluate crude oils*, *Thermochimica Acta*, 214, 315–324.
- KÖKTÜRK, A., NARIN, R., 1994, *Lignite reserves, possible fields of usage and prospecting policy*, *Proceeding of Lignite Sector of Turkey Towards the Years of 2000 Symposium*, Ankara, Turkey, 43–60 (in Turkish).
- MORGAN P. A., ROBERTSON, S. D., UNSWORTH J. F., 1986, *Combustion studies by thermogravimetric analysis I. Coal oxidation*, *Fuel*, 65, 1546–1551.
- O'GORMAN J. V., WALKER P. L. Jr., 1973, *Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals*, *Fuel*, 52, 71–79.
- PODDER J., HOSSAIN T., MANNAN Kh. M., 1995, *An investigation into the thermal behaviour of Bangladeshi coals*, *Thermochimica Acta*, 255, 221–226.
- SHAH M. R., RAZA M. Z., AHMED N., 1994, *Characterization of Lakhra coal by TG/DTG*, *Fuel Science and Technology Int'l*, 12 (1), 85–95.
- VASANDANI A. G. M., SHAH M. R., 1994, *Differential thermal analysis of low-rank coals*, *Journal of Thermal Analysis*, 41, 1053–1061.
- WARNE S. St. J., 1990, *Fossil fuels: an overview of trends, methods and applications of thermal analysis*, *Thermochimica Acta*, 166, 343–349.

Özbas K.E., Bilgen S., Hicyilmaz C., Termogravimetryczne właściwości wybranych tureckich węgli brunatnych w zależności od ich składu ziarnowego. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 32, 149–156 (w jęz. angielskim)

W pracy badano węgle brunatne pochodzące z miejscowości Soma i Tuncbilek w Turcji. Próbkę węgla poddano kruszeniu w celu przygotowania czterech różnych klas ziarnowych. Przeprowadzono nieizotermiczne pomiary termogravimetryczne (TG/DTG) w zakresie temperatur od 20 do 900 °C w obecności powietrza stosując liniową szybkość ogrzewania wynoszącą 10 °/min przy przepływie powietrza wynoszącego 5 ml/min. Stwierdzono, że piki przemian i temperatura spalania nieznacznie malały z wielkością ziaren. Obliczono kinetyczne parametry procesu w oparciu o uzyskane dane

termograwimetryczne używając do tego celu zależności Arrheniusa. Termograwimetrogramy (TG/DTG) pokazały, że oba węgle posiadają dwa różne zakresy reakcji zachodzące przy różnych temperaturach. Pierwszy zakres jest wynikiem spalania substancji węglowej próbki podczas gdy drugi zakres jest powodowany rozkładem substancji mineralnej węgla. Niższe energie aktywacji uzyskano dla węgla pochodzącego z Soma niż dla węgla z Tuncbilek. Stwierdzono także, że wielkość ziarn nie miała prawie wpływu na energie aktywacji spalania obu próbek. Wyniki badań potwierdziły, że termograwimetria jest bardzo użyteczna do termicznej charakterystyki próbek węglowych.

Teresa FARBISZEWSKA^{*}, Teresa SUDOŁ^{**},
Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER^{***}, Janusz SOWA^{****}, Iwona MARCJASZ^{****}

PORÓWNANIE METODY BIOSANACJI GLEBY Z OLEJU NAPĘDOWEGO Z INNYMI METODAMI

Przedstawiono procesy sanacji gleby z wprowadzonego do niej oleju napędowego, który stanowił 0,8% masy gleby. Porównano procesy sanacji skażonej gleby z oleju prowadzone w układach: napowietrzanych, napowietrzanych z dodatkiem substancji będących pożywką dla mikroflory i napowietrzanych z dodatkiem substancji będących pożywką dla mikroflory i dodatkiem mikroflory autochtonicznej wcześniej wyizolowanej z tej gleby. W procesie z mikroflorą autochtoniczną uzyskano w ciągu 30 dni degradację 91,3% wprowadzonego oleju napędowego. W identycznie prowadzonym procesie bez wprowadzonej mikroflory autochtonicznej, w tym samym czasie, degradacji uległo 65% oleju napędowego, a w układzie tylko napowietrzonym – 59%. Równocześnie stwierdzono ubytek 25% masy wprowadzonego oleju w układzie nie napowietrzonym, w którym następowało samoistne parowanie węglowodorów.

WPROWADZENIE

Węglowodory alifatyczne i aromatyczne, zawarte w substancjach ropopochodnych, dostające się do gruntu i do wód gruntowych, to ksenobiotyki stwarzające w ostatnich latach coraz większe zagrożenie środowiska. W Polsce, zwłaszcza po wyjeździe wojsk radzieckich, problem ten stał się ważnym problemem ekologicznym. Przede wszystkim skażone pozostały tereny byłych lotnisk po Armii Radzieckiej (Spychała, 1994). Skażenie środowiska substancjami ropopochodnymi występuje jednak nie tylko na terenach byłych lotnisk, skażone są także okolice stacji i przepompowni paliw oraz okolice, przez które przebiegają rurociągi z ropą naftową, które ulegają samoistnym i wymuszonym awariom (Farbiszewska, 1997).

^{*}Uniwersytet Opolski, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska, 45-036 Opole.

^{**}Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-036 Opole.

^{***}Uniwersytet Opolski, Katedra Inżynierii Procesowej.

^{****}Politechnika Opolska, Opole.

Równocześnie z uznaniem skażenia substancjami ropopochodnymi za problem ekologiczny, pojawiło się szereg sposobów jego rozwiązania. Stosowano wypalanie zanieczyszczeń w specjalnych instalacjach oraz metodę ekstrakcji rozpuszczalnikowej (Łebkowska, 1993). Proponowano wykorzystać ogrzewanie mikrofalowe do oczyszczania skażonej gleby (Kawala, 1996). W Holandii stosowana była metoda desorpcji (Veltkamp, 1991). Ostatnio największą popularność zdobyły metody biooczyszczania *in situ*, połączone ze szczypaniem paliwa (Farbiszewska, 1997). Stosowane metody biooczyszczania *in situ* różnią się przede wszystkim rodzajem stosowanej mikroflory. Stosowana bywa zarówno mikroflora autochtoniczna, wyizolowana z oczyszczanego gruntu i zaadaptowana do dużych stężeń substancji skażającej (Farbiszewska, 1993), jak i mikroflora zawarta w gotowych preparatach bakteryjnych (Malicka, 1994). Do biooczyszczania *in situ* zaliczane są również metody, w których do skażonego gruntu wprowadza się wyłącznie powietrze, a czasami powietrze z rozpuszczonymi w wodzie solami mineralnymi, stanowiącymi pożywkę dla mikroorganizmów zawartych w glebie (Siuta, 1993).

Celem naszej pracy było porównanie przebiegu procesów sanacji gleby z oleju napędowego prowadzonych laboratoryjnie, wyłącznie metodą napowietrzania, metodą napowietrzania z równoczesnym wprowadzeniem substancji odżywczych z metodą, w której dodatkowo wprowadzono mikroflorę wcześniej wyizolowaną z terenu skażonego olejem napędowym i zaadaptowaną do jego dużych stężeń.

MATERIAŁY I METODY

Skażona gleba

Glebę do badań uzyskano, biorąc glebę wolną od skażenia i dodając do niej 0,8% oleju napędowego.

Mikroflora autochtoniczna

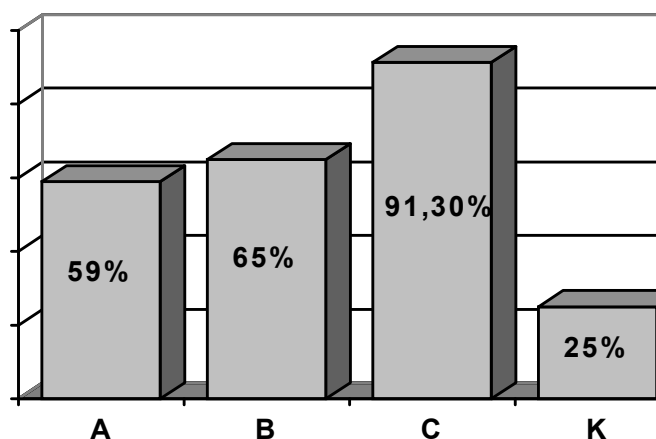
Mikroflorę autochtoniczną, zawierającą między innymi bakterie *Aerobacter aerogenes*, *Bacillus subtilis*, *Cellulomonas biazotea*, wyizolowano z miejsca, które w wyniku awarii zostało skażone olejem napędowym. Mikroflorę tę po wyizolowaniu zaadaptowano do 5% stężenia oleju napędowego. Hodowlę o największej aktywności życiowej wybrano do dalszych badań (Farbiszewska, 1993).

Procesy oczyszczania

Procesy oczyszczania prowadzono w pojemnikach pojemności 500cm³, napowietrzanych od dołu aeratorami membranowymi. Do pojemników wprowadzono:

A – 250g skażonej gleby,
 B – 250g skażonej gleby + 0,1% NH₄Cl + 0,1% K₂HPO₄ + 0,05% MgSO₄,
 C – 250g skażonej gleby + 0,1% NH₄Cl + 0,1% K₂HPO₄ + 0,05% MgSO₄ + 10ml hodowli mikroflory autochtonicznej, zawierającej 10⁹ komórek w 1cm³.

Równocześnie ustawiono układ kontrolny, do którego wprowadzono 250g skażonej gleby, a nie wprowadzono powietrza. Wszystkie układy codziennie zraszano. Procesy prowadzono w temperaturze 20 °C, przez 30 dni. Po zakończeniu procesów oznaczano zawartość oleju napędowego w oczyszczonych glebach.



Rys. 1. Procent usuniętych zanieczyszczeń organicznych z gleby w ukł³adach: A – ukł³ad napowietrzany, B – ukł³ad napowietrzany z pożywk¹, C – ukł³ad napowietrzany z pożywk¹ i mikroflor¹, K – ukł³ad nienapowietrzany

Fig. 1. Percent of organic impurities in soil: A – aerated system, B – aerated system with nutrient medium, C – aerated system with nutrient medium and microflora, K – non aerated system

Oznaczenia analityczne

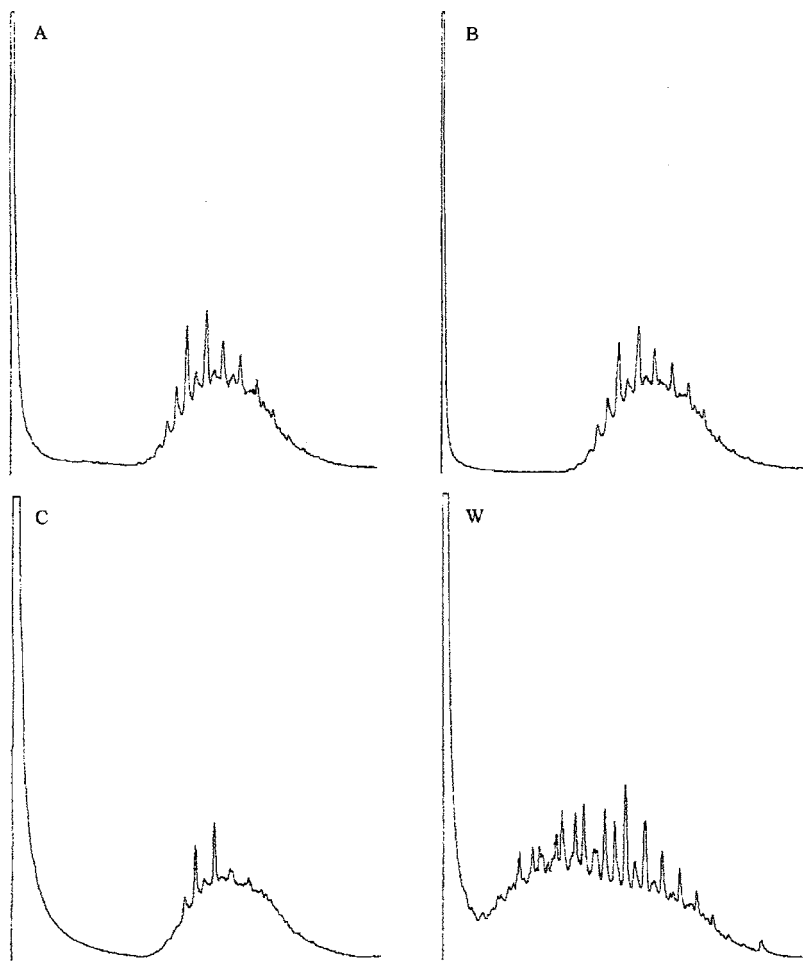
Próbki gruntu ekstrahowano w aparatach Soxhleta za pomocą *n*-heksanu. Z ekstraktów odparowano rozpuszczalnik i pozostałość ważono. Otrzymane ekstrakty analizowano metodą chromatografii gazowej. Do tych analiz wykorzystano chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard, model HP 5890, seria II z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i minikomputerem do obróbki wyników. Rozdział chromatograficzny prowadzono w kwarcowej kolumnie kapilarnej o długości 5 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, z fazą stacjonarną HP-5 (grubość warstwy 0,2 μm). Temperaturę kolumny programowano podczas analizy w zakresie 60 do 280 °C z

szybkością 10 °C/min. Próbki dozowano bezpośrednio do kolumny. Wyniki ilościowe obliczano metodą normalizacji wewnętrznej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

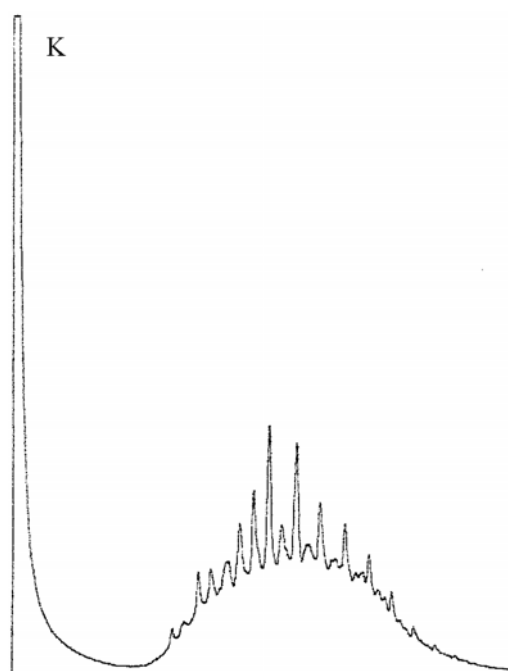
Oceniając przebieg 30 dniowego procesu sanacji gleby skażonej olejem napędowym porównano masy wyekstrahowanych *n*-heksanem substancji organicznych z badanej gleby z ilością wprowadzonego oleju napędowego i wyliczono procent usuniętych z tej gleby substancji organicznych. Wyniki przedstawiono na rys.1.

Z danych przedstawionych na rys.1 wynika, że 25% zanieczyszczeń wyparowało z gleby samoistnie, co miało miejsce w układzie kontrolnym (K). W układach napowietrzanych i zraszanych nastąpiło znaczne zróżnicowanie oczyszczania w zależności od wprowadzanych dodatków. W układzie, który był tylko napowietrzany i zraszany (A), ilość substancji organicznych zmalała o 59%, a w identycznym układzie z dodat-



Rys. 2. Chromatogramy ekstraktów gruntów znajdujących się w różnych warunkach doświadczalnych: A – układ napowietrzany, B – układ napowietrzany z pożywką¹, C – układ napowietrzany z pożywką¹ i mikroflorą¹, W – wzorzec oleju napędowego, K – układ kontrolny nie napowietrzany

Fig. 2. Chromatographs of soil extracts under different experimental conditions: A – aerated system, B – aerated system with nutrient medium, C – aerated system with nutrient medium and microflora, W – Diesel oil standard, K – non aerated system



kiem substancji będących pożywką dla ewentualnej mikroflory (B) o 65%, czyli degradacja wzrosła o 6%. W układzie napowietrzonym i zraszonym zwiększone było wprawdzie odparowywanie węglowodorów lekkich w porównaniu z układem kontrolnym (K), ale istnieje również prawdopodobieństwo biodegradacji w tym układzie przez mikroflorę zawartą w glebie. Potwierdzeniem tego rozumowania jest wzrost o 6% degradacji w układzie, do którego wprowadzono substancje stanowiące pożywkę dla mikroflory degradującej węglowodory. W układzie, do którego dodatkowo wprowadzono mikroflorę degradującą oleje napędowe, wcześniej wyizolowaną i zaadaptowaną do dużych stężeń oleju, degradacji uległo 91,3% substancji skażającej, czyli o 26,3% więcej w porównaniu z układem (B) i o 32,3% w porównaniu z układem (A). Tak znaczny wzrost procesu biosanacji po wprowadzeniu mikroflory wcześniej wyizolowanej i zaadaptowanej do oleju napędowego świadczy o jej znacznie większych zdolnościach biodegradacyjnych w porównaniu z naturalną mikroflorą zawartą w oczyszczanej glebie. Równocześnie 25% spadek zanieczyszczenia w układzie kontrolnym (K) (nie napowietrzonym) świadczy o tym, jak znaczna ilość tych substancji przedostaje się do atmosfery w terenach skażonych i nieoczyszczanych. Procesy biosanacji prowadzone wyłącznie metodą przedmuchiwania gruntów (podobnie jak układ (A)), powodują również znaczne wtórne skażenie atmosfery na skutek odparowywania tych substancji z gruntu. Oczyszczanie tą metodą jest oczyszczaniem pozornym. Potwierdzeniem przedstawionych wyników są otrzymane chromatogramy.

Na rysunku 2 przedstawiono chromatogramy ekstraktów gruntów znajdujących się w różnych warunkach doświadczalnych. Wynika z nich, że w układzie kontrolnym (K) nie napowietrzonym nastąpiło samoistne odparowanie lżejszych węglowodorów parafinowych do C₁₁, o temperaturze wrzenia do 399 K – chromatogram (K) i (W). Napowietrzanie układów spowodowało znaczne odparowanie wyższych węglowodorów parafinowych C₁₄, składników oleju napędowego, wrzących do temperatury 419 K – chromatogram (A). Napowietrzanie połączone z dodatkiem substancji odżywczych spowodowało minimalną zmianę zawartości poszczególnych frakcji

– chromatogram (B). Dodanie autochtonicznej mikroflory bakteryjnej do układu doświadczalnego spowodowało bardzo wyraźną zmianę zawartości węglowodorów w zanieczyszczonej glebie – chromatogram (C). Pozostały jedynie niewielkie ilości węglowodorów parafinowych od C₁₅ do C₁₈, wrzących w zakresie 433–470 K.

WNIOSKI

- Proces biodegradacji oleju napędowego przebiegający bez wprowadzenia autochtonicznej mikroflory powoduje, wskutek parowania, znaczne skażenie powietrza węglowodorami niskowrzącymi.

- Wprowadzenie mikroflory autochtonicznej, zaadaptowanej do oleju napędowego, powoduje znaczny wzrost szybkości oczyszczania gleby i to zarówno z węglowodorów wysoko jak i niskowrzących.

- Procesy biodegradacji oleju napędowego winny być prowadzone przy współdziałaniu mikroflory autochtonicznej, wcześniej zaadaptowanej do oleju napędowego, z równoczesnym stosowaniem biofiltrów powietrza.

LITERATURA

- FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J., 1993, *Biodetoksykacja gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 219.
- FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J., 1997, *Mikrobiologiczne oczyszczanie gruntu metodą "in situ"*, Forum Chemiczne 97, 71.
- KAWALA Z., ATAMAŃCZUK T., 1996, *Microwave heating for remediation of soil contaminated with hazardous wastes and oils*, "Auzo 96", 346.
- KAWALA Z., FURDYN G., 1996, *Air stripping of multicomponent organic mixtures from soil – a laboratory and modeling study*, "Auzo 96", 352.
- ŁEBKOWSKA M., RABIEJ W., 1993, *Biorekultywacja gruntów i wód gruntowych zanieczyszczonych substancjami węglowodorowymi*, Kiekrz – Międzynarodowe Sympozjum Szkoleniowe.
- MALICKA M., 1994, *Biotechnologiczne metody oczyszczania gleb skażonych zwi'zkami ropopochodnymi i innymi toksycznymi zwi'zkami organicznymi*, Gaz, woda i technika sanitarna, 2, 4.
- SPYCHAŁA A., 1994, *Ocena szkód ekologicznych spowodowanych przez Wojska Federacji Rosyjskiej*, Biotechnologia, 2 (25), 42–49.

SIUTA J., 1993, *Biodegradacja ropopochodnych składowików w glebach i odpadach, materiały seminarium naukowego*, Instytut Ochrony Środowiska, 21.10.1993 Warszawa.

VELTKAMP A.G., NAM B.K., MATHIJSEN I.I.M., IWACO B.V., 1991, *Clean-up of contaminated soil and groundwater: A "Location Specific" cleanup operation at the Sappemeer Gas Production Site*, The First International Conference on Health, Safety Environment in Oil and Gas Exploration and Production, The Hague, The Netherlands SPE, 23, 337.

Farbiszewska T., Sudo³ T., Farbiszewska-Bajer J., Sowa J., Marcjasz I., Biological degradation of fuel oil present in soil and other methods of its degradation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 157–163 (in Polish)

Degradation processes of fuel oil in soil under laboratory conditions were investigated. The degradation process in the absence of microflora was compared with that in the presence of autochthonous microflora. In the latter process, during 30 days, the degradation of fuel oil was 91,3 wt. %, while in the former was only 65 wt. %.

G. AKDOGAN*, D. JOHNS*

EFFECT OF FERRIC NITRATE AND PAX ON WET MILLING OF QUARTZ

The effect of selected inorganic and surface active grinding additives on wet ball milling of quartz has been studied as a function of pH and additive concentration. The results revealed that the effects of ferric nitrate and potassium amyl xanthate on wet ball milling of quartz were dependent on pH of the slurry and the concentrations of these additives. It was found that potassium amyl xanthate had marked beneficial effects on the production of –68 micron material at pH values between 5 and 8 at dosages between $5 \cdot 10^{-5}$ M and $5 \cdot 10^{-6}$ M.

In ferric nitrate solutions, at pH 6.5 a decrease in the production of fines was observed. However, there was a marginal improvement on grinding efficiency at pH 5.

INTRODUCTION

In mineral processing, the decrease in ore grade and accompanying increase in the degree of fineness of values in the ore increase the need for fine and ultrafine grinding. Consequently, the energy consumption is higher and grinding cost represents a relatively higher portion of the total beneficiation cost. Therefore, it seems to be an important task to improve the energy utilization inside the grinding mill. Although there is direct experimental verification of the advantageous effect of grinding additives, no sound scientific explanation has yet been suggested to predict the behaviour of grinding aids.

Boozer et al. (1963) examined the effect of surface active agents on rock deformation under compression loads. They claimed that when rock pores were saturated by oleic acid the ultimate strength of sandstone was decreased. This was attributed to the adsorption of surfactant molecules on rock grains even though no adsorption tests was carried out. Wang (1966) studied the effect of dodecylammonium chloride, AlCl_3 and Na_2CO_3 on the compressive strength of sandstone. They attributed these results to reduction in surface energy upon the adsorption of the additives on the surface of sandstone. Vutukuri (1972) reported that the tensile strength of quartzite

*School of Process and Materials Engineering, University of the Witwatersand, Private Bag 3, Wits 2050, Johannesburg, South Africa.

immersed in 0.06% AlCl_3 solution to be 11.1% lower than that in water. The influence of dodecylammonium chloride on grinding efficiency of quartz in a porcelain ball mill was investigated by Ryncarz and Laskowski (1977). They argued that grindability was minimum at pzc. However, the researchers did not take into account possible surface contamination by aluminum species from porcelain mill. Mishra et al. (1982) studied the grinding characteristics of quartz in the presence of inorganic and organic additives. They reported that Fe^{3+} and Cu^{2+} ions as well as organic electrolytes such as dodecylamine hydrochloride and potassium amyl xanthate increased the production of fines.

Physical properties of the pulp such as pulp fluidity, state of dispersion and flocculation of the pulp, solid and medium density determine transport conditions of particles to grinding zone and have an effect on hydrodynamic behaviour of particles as well as on the grinding media and consequently on grinding efficiency (Somasundaran and Lin, 1972). Hockings et al (1965) studied the effect of pulp viscosity on the production rate of quartzite fines in a rod mill. They observed that an increase in the pulp viscosity from 1 to 1000 centipoise caused as much as a 50% decrease in the rate of grinding when the grinding was performed for 1 minute. The effect diminished with an increase in grinding time.

In this study, the effect of grinding aids such as ferric nitrate and potassium amyl xanthate on wet ball milling of quartz is discussed in terms of pH and chemical composition of solution.

EXPERIMENTAL

The grinding tests were carried out in a 0.4 m long and 0.538 m in diameter mild-steel ball mill equipped with twelve lifter bars. The grinding medium was alumina ceramic balls averaging 25 mm in diameter, with a total mass of 60.5 kg. The following operational variables were kept constant throughout the experimentation: mill filling: 0.4; mill speed: 80% of critical speed; grinding time: 60 min; percent solids: 70%; ionic strength: $3 \cdot 10^{-2}$ M (KNO_3).

The quartz sample used in the study was a mine dump sand sieved at 600 micron. Figure 1 illustrates the particle size distribution of the mill feed. During experiments, measurements of the pH and samples of the slurry in the circuit were taken at prescribed intervals over each 60 minute mill run. The pH was adjusted using 0.1M NaOH. The particle size distribution of the ground material was determined by the Malvern Master Sizer. In order to check the reproducibility of the particle size measurements, experimental runs were repeated several times under identical conditions. It was found that the variation in percent net production of minus 68 micron material between run to run was less than 2 percent.

The additive concentrations were $5 \cdot 10^{-3}$ M; $5 \cdot 10^{-5}$ M; and $5 \cdot 10^{-6}$ for both ferric nitrate and potassium amyl xanthate in the pH range 5 to 8.

RESULTS AND DISCUSSION

The results in Figure 2 shows that ferric nitrate can influence wet ball milling of quartz both beneficially and detrimentally at pH 5, depending on additive concentration. It can be seen that the ferric nitrate addition to the ball mill is beneficial at $5 \cdot 10^{-5}$ M.

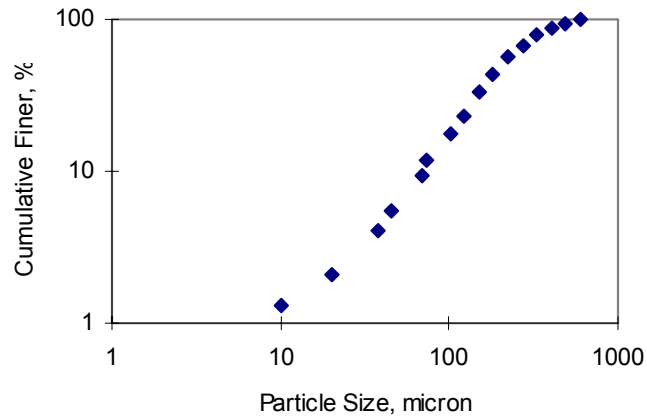


Fig. 1. Particle size distribution of the mill feed

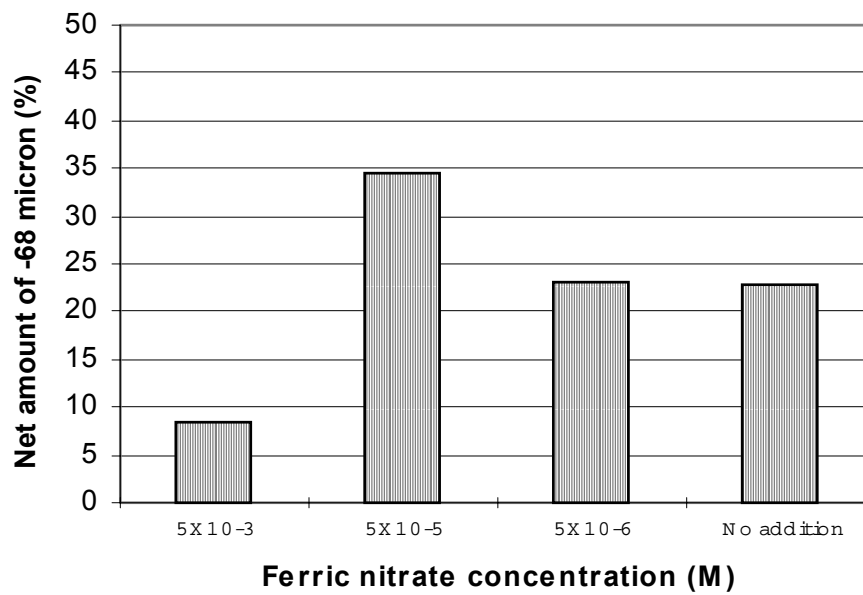


Fig. 2. The effect of ferric nitrate on the production of -68 micron material at pH 5

In Figure 3, the use of potassium amyl xanthate at $5 \cdot 10^{-6}$ M at pH 5 yielded the most favourable result in terms of the total amount of -68 micron material produced. For both additives concentration of $5 \cdot 10^{-3}$ M detrimental effects in the production of -68 micron material are observed.

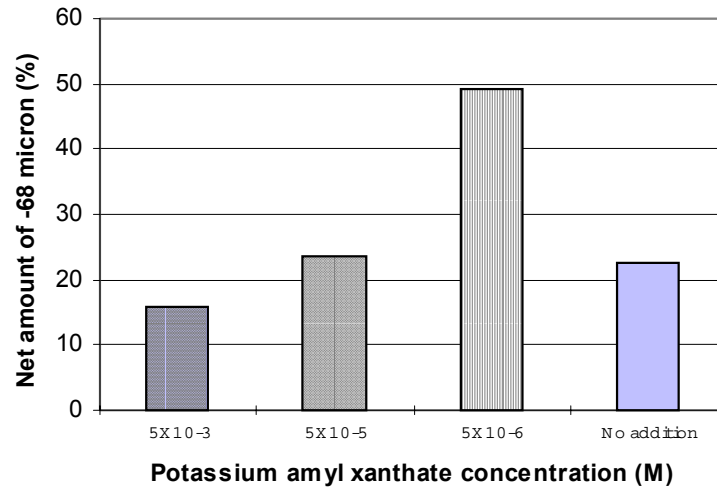


Fig. 3. The effect of PAX on the production of -68 micron material at pH 5

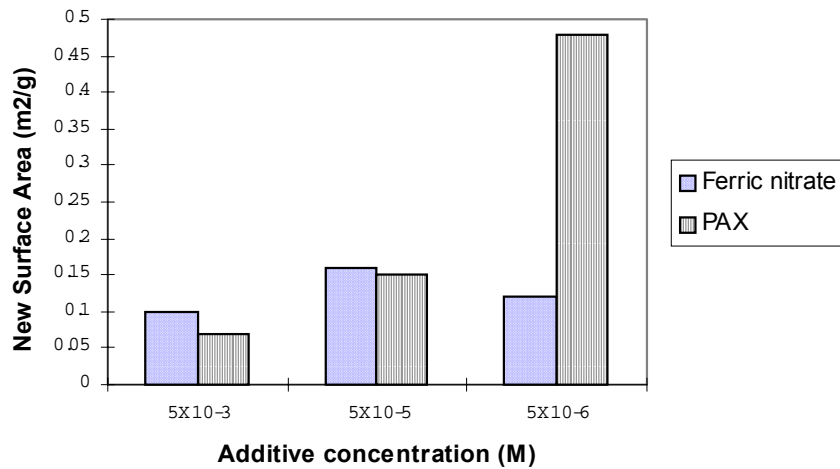


Fig. 4. The effect of additive type and concentration on the production of new surface at pH 5

The Malvern analyses of specific surface area were used in determining the new surface area produced which is an important parameter in determining grindability.

Figure 4 depicts new surface area produced per gram of new -68 micron material plotted against additive type and concentration.

It can be seen that the PAX containing slurry yielded the highest production of new surface area at a concentration of $5 \cdot 10^{-6}$ M. In general the effect of PAX on the production of new surface area increased as its concentration was diminished, but was improved over the use of no additive at its lowest concentration alone. The use of ferric nitrate at the intermediate concentration yielded a marginal improvement whereas detrimental effects were observed at the remaining two concentrations.

The net amount of new -68 micron material produced at different pH values in the presence of the two additives was analysed and compared. The resulting graphs are plotted in Figure 5.

It was observed that an increase in the pH of ferric nitrate containing slurry from 5 to 6.5 effected a lower production of fines, more specifically, a decrease from 7.5% to 4.5%. The implications are that the use of ferric nitrate at $5 \cdot 10^{-3}$ M at higher pH impacts adversely on the production of new -68 micron material.

The results for PAX, however, reveal the opposite effect. The PAX containing slurry, milled at pH 8 improved the production of fines as compared to the results obtained at the lower pH of 5. This suggests that increasing the pH of the pulp to a fixed value for the entire grinding period improved the production of new -68 micron material from 15% to about 19% at a concentration of $5 \cdot 10^{-3}$ M.

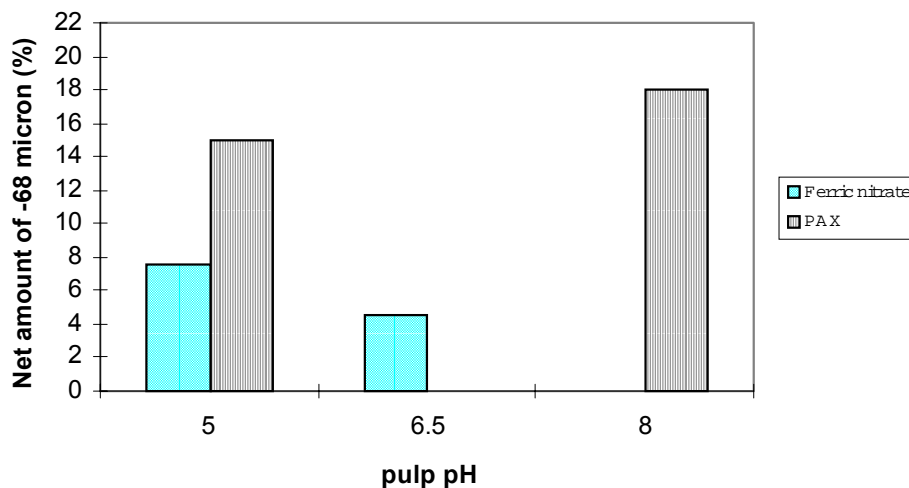


Fig.5. Effect of pH and additive type on fines production at $5 \cdot 10^{-3}$ M

In the presence of ferric ions, it has been reported by MacKenzie (1966) and El-Shall (1980) that the isoelectric point of quartz shifted from 2.1 to ~pH 6.5 showing that ferric ions can reverse the charge on quartz surface. This charge reversal consequently affects the flocculation properties and pulp fluidity. El-Shall and

Somasundaran (1984) studied flocculation behaviour of quartz suspensions in ferric nitrate solutions and found that pH values between 6 and 8 degree of flocculation of quartz particles reached maximum. They further confirmed by stability ratio calculations that at around pH 6.5 rapid coagulation occurred. These studies are in very good agreement with the results of the present study where the production of fines decreased when the pH of the pulp was altered from 5 to 6.5 which coincides with the maximum flocculation and i.e.p point. Mishra et al (1982) reported that in ferric nitrate solutions, the maximum production of fines took place when the concentration was $5.7 \cdot 10^{-4}$ M. However, in the present study in which the maximum grindability in ferric nitrate pulps was found to be $5 \cdot 10^{-5}$ M.

In their study, Mishra et al (1982) also found a peak point at about pH 8 for the production of -53 micron material at 10^{-4} M PAX. They argued that a change in the dosage did not have a significant effect at pH 9.

In the present investigation, the effect of potassium amyl xanthate on the fines production was more pronounced at pH 8. The production of -68 micron fraction fell at pH 5 and was found to be dependent on the concentration of PAX. As the dosage increased from 10^{-6} to 10^{-3} the fines production decreased considerably. This might be due to the change in the pulp fluidity and viscosity at higher concentrations which effect the fines production adversely. The other important point is the possible surface contamination by iron and aluminum species from the mill lining and grinding media which are known to reverse the zeta potential of quartz and shift the isoelectric point to around pH 6. In this study, the amount of iron and aluminum species transferred from the mill were not determined. However, if this argument is true at pH 5 positively charged quartz surface may interact with xanthate ions causing flocculation and deteriorating the grinding efficiency. At pH 8 quartz surface is negative, therefore the only explanation for the positive influence of xanthate ions might be the change in the fluidity of the pulp which needs to be verified.

CONCLUSION

Analysis of the grinding results in ferric nitrate and potassium amyl xanthate solutions from this study together with results of the studies conducted under similar conditions has led to the following conclusions:

- i) the decrease in grinding rate on ferric nitrate additions ($5 \cdot 10^{-3}$ M) at pH 6.5 might be due to the change in pulp fluidity possibly caused by flocculation which coincides with the isoelectric point in the presence of Fe^{3+} species;
- ii) a marginal improvement at pH 5 indicates the importance of the degree of coagulation on grinding in presence of ferric nitrate;
- iii) beneficial effects were obtained on the addition of potassium amyl xanthate particularly at pH 8.

REFERENCES

- BOOZER G.D. et al., 1963, *Rock mechanics*, New York, Pergamon Press, 579–625.
EL-SHALL H., 1980, D. Sc. Thesis, Columbia University, New York.
EL-SHALL H., SOMASUNDARAN P., 1984, *Powder Tech.*, 38, 267.
HOCKINGS W.A. et al., 1965, *Trans. AIME*, 232, 59.
MACKENZIE J.M.W., 1966, *Trans. AIME*, 235, 82.
MISHRA S.K. et al., 1982, *The Aus. I.M.M. Mill operators*, 123–137.
RYNCARZ A., LASKOWSKI J., 1977, *Powder Tech.*, 18, 179.
SOMASUNDARAN P., LIN I.J., 1972, *I and EC Processes*, *Des. Dev.*, 11, 321.
VUTUKURI V.S., 1972, *Trans. AIME*, 252, 407.
WANG F. D., 1966, Ph. D. Thesis, University of Illinois.

Akdogan G., Johns D., Wpływ azotanu żelaza (III) i ksantogenu amylo-potasowego na mielenie kwarcu na mokro. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 165–171 (w jęz. angielskim)

Badano wpływ wybranych związków nieorganicznych i powierzchniowo czynnych na mielenie kwarcu na mokro w młynie kulowym w zależności od pH i stężenia dodawanych odczynników. Badania wykazały, że wpływ azotanu żelaza (III) i ksantogenu amylo-potasowego zależy od pH układu. Stwierdzono, że pomiędzy pH 5 i 8 ksantogen ma znaczny, pozytywny wpływ na powstawanie zawiesiny o uziarnieniu poniżej 68 μm przy stężeniu ksantogenu pomiędzy $5 \cdot 10^{-5}$ i $5 \cdot 10^{-6}$ M. Zmniejszenie ilości drobnych ziarn zaobserwowano w roztworach azotanu żelaza przy pH = 6.5, ale zaobserwowano nieznaczny wzrost efektywności mielenia przy pH = 5.

Alper ÖZKAN*, Salih AYDOGAN*, Ünal AKDEMİR*

BACTERIAL LEACHING AS A PRE-TREATMENT STEP FOR GOLD RECOVERY FROM REFRACTORY ORES

In this article, pre-treatment such as bio-leaching before cyanidation is discussed as an alternative technique to treat refractory gold ores containing pyrite and arsenopyrite. There are two methods of bacterial leaching, namely stirred reactor bio-leaching and bio-heap leach processes. The examples of industrial applications and economics of bacterial leaching are given in detail.

INTRODUCTION

It is known that many of the gold and silver deposits are often associated with sulphide minerals, especially pyrite and arsenopyrite. Some of the precious metals in such ores are often found as very finely disseminated particles in the sulfide matrix. The encapsulation of precious metal particles in this manner makes their direct extraction by cyanidation is very difficult, as these metals are inaccessible to leaching solutions. Such ores are known as *refractory ores* (Attia and El-Zeky, 1989).

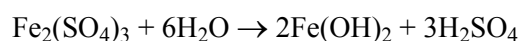
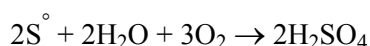
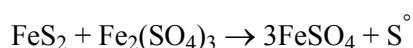
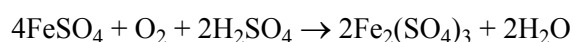
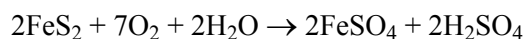
Various pre-oxidation methods of refractory ores and concentrates are commonly used to improve precious metal recoveries. For example, oxidative roasting has been used in some cases as a pre-oxidation step before cyanidation. Roasting removes harmful constituents by oxidation or volatilization, and liberates gold from pyrite or arsenopyrite. In some cases, however, this method of pre-oxidation can result in poorer metal recovery, particularly of silver, due to fusion and the formation of clinker, and solid compounds which consume cyanide in the subsequent metal recovery stage. Difficulties in compliance with environmental pollution regulations may also be encountered (Lawrence and Bruynesteyn, 1983).

An alternative and effective technique for treating such refractory ores is bio-leaching before cyanidation. This leaching process decomposes the sulfide matrix, thus exposing the encapsulated precious metals to leaching solution. Several investigators have advocated the use of *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria for bio-leaching of sulfide ores or concentrates before leaching of gold with cyanide solutions.

* Cumhuriyet University, Mining Engineering Department, Sivas, Turkey.

Bio-leaching is inexpensive in terms of investment costs, but it is also a slow process. Therefore, the operating costs are expected rather high (Lawrence and Bruynesteyn, 1983; Lawrence, 1994).

Bacterial leaching is fundamentally a natural process which is the result of a variety of bacteria oxidizing sulphide host minerals to liberate metal values. In the case of pyrite, the following equations describe the typical reactions that occur in a bacterically-catalyzed oxidation system (Gilbert et al., 1988; Demopoulos and Papangelakis, 1989).



MATERIALS AND METHODS

Thiobacillus ferrooxidans is the most common bacteria used for oxidation of sulfide ores before cyanidation (Attia and El-Zeky 1989; Lawrence, 1994; Brewis, 1995; Holmes, 1988). *Thiobacillus ferrooxidans* has a cell size in the range of 0.5 to 0.6 μm long. Its energy sources are ferrous iron and reduced sulfur. It will oxidize virtually all known sulphide minerals, including pyrite, arsenopyrite, copper sulphides etc. It thrives in the pH range 1.0 to 6.0, the optimum pH for maximum growth rate being between 2.0 to 2.5. Similarly, it survives in the temperature range 2 $^\circ\text{C}$ to 40 $^\circ\text{C}$, but its maximum efficiency was found within the range of 28–35 $^\circ\text{C}$ (Brewis, 1995). This bacteria are robust, thriving in H_2SO_4 environments at pH less than 2.5 with high dissolved-metal concentrations, e.g. 70 g/l iron, more than 15 g/l copper, and up to 30 g/l arsenic. None of these bacteria has been found to cause plant or animal diseases. The composition of nutrient solution is given in Table 1.

Table 1. Composition of the nutrient solution (Dogan, 1986)

Compound	Grams
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.15
KCl	0.05
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.50
K_2HPO_4	0.05
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01 + distilled water to 1000 ml

The testing of bacterial leaching has the objective of optimizing four parameters:

1. The optimum particle size of solid for bacterial leaching is not standard for all ores and concentrates, and has to be established experimentally. Current practice seems to favor grinding to less than 35 μm in particle size.

2. The solid concentration in the pulp on which bacterial leaching is performed has been reported as a critical parameter, more influential than even the particle-size distribution of the feed. Maximum bacterial leaching rates of sulfide minerals have been reported to occur of 15% to 20% solids concentrations. Excessive sulfide material concentrations in the pulp may cause very significant reduction in the growth of bacteria and in the leaching rate, even to the extent of completely stopping oxidation of the mineral. Furthermore, the increasing concentration of sulfide minerals deteriorates the chemical conditions in the leaching system. The microorganisms present in the leach may be inadequate to maintain optimum leaching conditions at certain sulfide concentrations.

3. The optimization of nutrient addition should be established during the laboratory examinations. Small amounts of potassium, phosphorus, and nitrogen are required in solution to maintain bacterial activity and population growth. Additions of potassium hydrogen phosphate and ammonium sulfate should be optimized experimentally.

4. Aeration at relatively low flow rates (0.5–1.0 l/min, per liter of a slurry) has been reported as adequate to maintain the oxidation rate and bacterial growth. A temperature of around 35 °C has to be maintained for optimum bacterial activity and growth, as already mentioned. In industrial-scale operations, the bacterial leaching reactors have to be equipped with cooling coil systems in order to maintain the operating temperature in the optimum range (Yannopoulos, 1991).

DESCRIPTION OF THE LEACHING PROCESS

There are two general methods of bacterial leaching in gold hydrometallurgy. These are both stirred reactor bio-leaching process and bio-heap leach process. This article will focus upon the stirred reactor bio-leaching process.

Stirred reactor bio-leaching process

An important feature of bio-leaching as applied to refractory gold ores is the distinction that can be exploited between the relative reaction rates of gold-bearing sulphides. Unlike roasting and pressure leaching, which achieve rapid and total sulphide oxidation, bio-leaching is rather a slowly process. If the gold in a sulphidic ore or concentrate is predominantly disseminated in arsenopyrite, the more reactive arsenopyrite is preferentially oxidized than the pyrite. Consequently, liberated gold

becomes available for recovery without the need to oxidize all of the sulphur. Since capital and operating costs are directly related to the amount of sulphur that has to be oxidized to liberate gold, preferential oxidation of the gold-bearing sulphides can make the bacterial process more attractive when compared with its alternatives.

A simplified schematic flowsheet representing the bio-leaching process for sulphide concentrates is shown in Figure 1. The key components of the process involve concentration of a ground ore, usually by flotation, followed by oxidation of the gold-bearing sulphides to the required extent in a multi-stage process. Oxidized solids discharged from the last reactor are separated from the bio-leachate, washed and cyanide leached for gold extraction in a conventional CIP or other cyanidation circuit. The bio-leachate, usually containing primarily soluble iron and arsenic in addition to acid, is treated by controlled lime neutralization to produce stable precipitates for disposal.

Oxidation of the sulphide minerals in the bio-leach reactors is dependent on bacterial population growth and activity which are maintained at optimum process parameters through control of temperature, pH, redox potential, oxygen and carbon dioxide concentrations in the gas and liquid phases, supply of other bacterial nutrients, soluble metal concentrations, and retention times in the reactors (Lawrence, 1994).

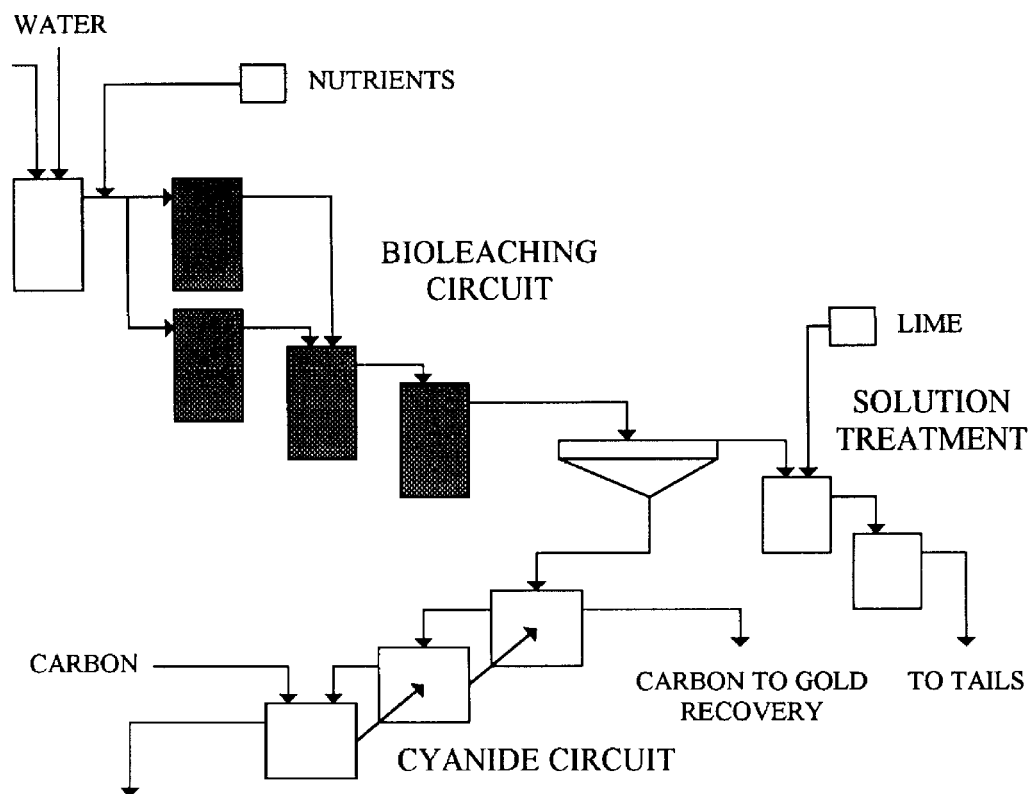


Fig. 1. Simplified flowsheet of the bio-leaching process (Lawrence, 1994)

Bio-heap leach process

This method involves crushing the ore, stacking the ore on lined pads and applying a dilute acid solution containing bacteria (usually *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*). When sufficient sulphide has been oxidized to expose the gold, the ore heap is washed with water to remove acid and metals. Lime is subsequently added to increase the pH and the ore is then treated with cyanide solution. Since the ore to be bio-oxidized in heap-leach configuration is quite coarse, usually > 6.5 mm, the percent gold recovery is remarkably lower than would be achieved in stirred reactors. Bio-heap leaching is, therefore, generally considered when the ore is very low-grade and economics can not sustain the cost of making a concentrate or the mineralogy is such that the ore cannot be concentrated.

The bio-heap leach process, involving a bacterial culture suspended in acidified aqueous solution and nutrients (phosphorus and nitrogen) with crushed ore as it is stacked on a prepared pad, results in rapid and efficient bio-leaching. Ores need not remain on prepared pads for long time periods (60–90 days is a common leaching time) to achieve acceptable levels of sulphide oxidation and subsequent gold recovery. Sulphidic material with as little as 0.7 g/t of gold content can be profitably bio-heap leached with 60–70% gold recovery. Industry estimates place bio-heap leaching costs at \$(4–6)/t of ore processed (Brierley, 1995).

Industrial applications

Six bio-leaching plants have already been built but five plants are in operation. In all cases, BIOX technology of Biomin Technologies, South Africa, is used under license. The six commercial bio-leaching plants are listed in Table 2.

Table 2. Commercial bio-leaching plants (Lawrence, 1994; Brierley, 1995)

Plant	Capacity, mt/d	Operating history
Fairview, South Africa	40	1986–present
Harbour Lights, Australia	40	1992–1994
Wiluna, Australia	115	1993–present
Youanmi, Australia	120	1994–present
Sao Bento, Brazil	150	1990–present
Ashanti, Ghana	720	1994–present

Sao Bento Plant

The Sao Bento Plant shown in Table 2 is worthy of extra note because it combines a bio-leaching plant and pressure leaching plant to carry out the sulphide oxidation. Figure 2 provides a schematic flowsheet of this arrangement. The refractory concentrate is first passed through a single stage bio-leaching reactor, designed to provide 30% of the sulphur oxidation. The partially oxidized residue, following solid/liquid separation is then fully oxidized in a pressure autoclave. The bio-leaching step was added to the circuit not only to increase plant capacity but also to improve the performance of autoclave process by oxidation of pyrrhotite (the presence of pyrrhotite results in deleterious elemental sulphur formation in the autoclave), but also to decompose siderite FeCO_3 , which forms CO_2 and thus lowers the O_2 partial pressure in the autoclave (Lawrence, 1994; Slabbert et al., 1992).

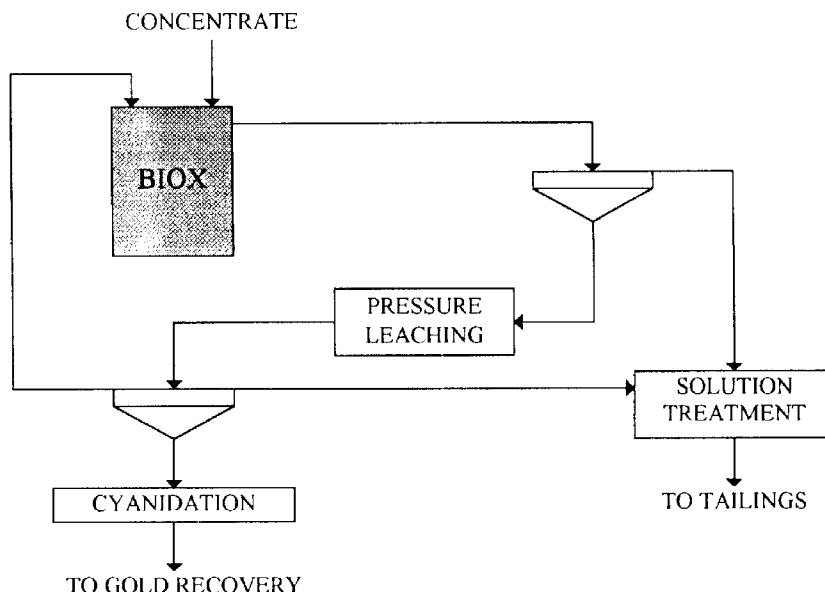


Fig. 2. Combination of bio-leaching and pressure leaching at Sao Bento Plant (Lawrence, 1994)

Fairview Plant

The bulk of the proven ore reserves in Fairview Mine are sulfidic and refractory. The main minerals are pyrite and arsenopyrite with trace amounts of chalcopyrite, sphalerite, stibnite, galena, pyrrhotite and pentlandite. The metallurgical operations at Fairview comprise a typical refractory gold processing plant treating the sulfidic ore body, a second plant treating the quartzitic ore, a flotation tailings treatment plant and

an arsenic refining plant. Typical ore and concentrate analyses for Fairview ore are depicted in Table 3.

The BIOX leaching plant currently treats from 40% to 60% of the Fairview Mine flotation concentrate. The remaining concentrate is treated by a roaster.

Temperature has been one of the most important controlling variables at Fairview plant and, as can be observed, has been held at 40 °C by cooling. Since 1984 pulp residence time and L/S ratio (liquid/solid ratio) were slowly lowered in order to improve the capacity of the leaching plant. Table 4 indicates the changes that have been made at both the pilot plant and the Fairview full scale plant.

Table 3. Ore and concentrate analyses (Van Aswegen et al., 1991)

	Gold, g/t	Sulphur, %	Arsenic, %
Run-of-mine ore	7.0	0.6	0.3
Concentrate	109.0	23.0	4.5

Table 4. BIOX retention times (Van Aswegen et al., 1991)

	Pilot Plant				Fairview Plant	
Retention, days	10	4	4	3	4	4
L/S ratio	8/1	8/1	4/1	4/1	8/1	4/1
kg ore/m ³ plant per 24 h	10	30	60	75	30	50
Gold dissolution, %	97.0	96.8	96.8	93	92	95
Sulphide oxidation, %	97.4	84.4	84.8	72	90	92

On-going studies on nutrient addition has led to considerable reagent savings on the Fairview BIOX plant. The optimum conditions are still to be determined. Table 5 gives changes that have been brought about. The nutrients are conveniently provided as (NH₄)₂SO₄, KOH and H₃PO₄. Alternative sources of nutritious component include K₂SO₄ and (NH₄)₃PO₄.

Table 5. Nutrient addition at Fairview BIOX Plant (van Aswegen et al., 1991)

	Addition rate, kg/t concentrate		
	1987	1988	1989
NH ₄ ⁺	9.62	8.73	8.40
K ⁺	13.05	4.27	1.43
PO ₄ ³⁻	1.50	1.52	1.56

Economics of bacterial leaching

An estimated one-third of the world's total gold production is now originated from refractory deposits. Bio-leaching is a cost effective, efficient, safe, and environmentally friendly way to treat refractory gold concentrates and ores. Compared to roasting, bio-leaching can generally reduce capital costs by 12–20%, operating costs by 10% in some cases, and construction time by 25%. Gold recoveries increased by 2–13% as a result of bio-leaching.

If the gold grade is high enough, an autoclave leaching process can be effectively used to oxidize the sulphide minerals and exposing gold for cyanide leaching. Pressure leaching autoclaves are capital intensive because of their advanced materials of construction and need for an oxygen plant. The high level of operator training and skill necessary, and increased safety requirements to handle the high pressures and temperatures increase operating costs of this process. In spite of these remarks, the predominant number of American refractory plants successfully utilizes the pressure leaching as a pre-treatment operation before the cyanidation.

Comparisons of bio-leaching and roasting in terms of their technical and economical effectiveness were conducted by Wiluna Mines Ltd. and Ashanti Goldfields Ltd. The factors favouring the selection of bio-leaching for the Wiluna mine and for Ashanti's Sansu project are summarised in Table 6.

Table 6. Advantages of bio-leaching over roasting at Wiluna and Ashanti (Brierley, 1995)

Criterion	Wiluna	Ashanti
Capital cost	12–16% less	20% less
Operating cost	8–10% less	25% less
Gold recovery	2–3% greater	11–13% greater
Construction time	25% less	Not available

Comparisons of capital and operating cost of pre-treatment methods are given in Table 7.

Table 7. Economical analysis of pre-treatment methods (Corrans et al., 1993)

	Roasting	Pressure leaching	Bacterial leaching
Capital cost	0.90	1.00	0.60
Operating cost	0.75	1.00	0.90

CONCLUSIONS

In spite of numerous advantages of bacterial leaching, it is currently the process of choice for only 20% of the refractory gold treatment plants worldwide. Equally remarkable is the recent commercialization of high-temperature minerals bio-leaching in moderately saline waters, a development that can further decrease capital and operating costs and increase commercial applications. Innovations in progress are bio-leaching at extreme temperatures (higher than 60 °C) and bio-degradation of highly refractory base-metal-sulphide minerals, such as chalcopyrite. Success in these applications promises to extend the utilization of bacterial leaching, increase in leaching efficiency, and enhance competitiveness of the technology.

REFERENCES

- ASWEGEN VAN, P.C., GODFREY M.W., MILLER D.M., HAINES A.K., 1991, *Developments and innovations in bacterial oxidation of refractory ores*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Eng., 290, 188–191.
- ATTIA Y.A. AND EL-ZEKY M., 1989, *Bio-leaching of gold pyrite tailings with adapted bacteria*, Hydrometallurgy, 22, 291–300.
- BREWIS T., 1995, *Metal extraction by bacterial oxidation*, Mining Magazine, 197–207.
- BRIERLEY C.L., 1995, *Bacterial oxidation*, Engineering and Mining Journal, 196, 42–45.
- CORRANS I.J., JOHNSON G.D., ANGOVE J.E., 1993, *The recovery nickel and gold from sulphide concentrates*, XVIII. Int. Mineral Processing Congress, Sydney.
- DEMOPOULOS G.P. AND PAPANGELAKIS V.G., 1989, *Recent advances in refractory gold processing*, CIM Bulletin, 82, 85–91.
- DOĐAN Z., *Chemical mining lecture notes*, 1986, Dep. of Mining Eng., Istanbul Technical University, Istanbul.
- GILBERT S.R., BOUNDS C.O., ICE R.R., 1988, *Comparative economics of bacterial oxidation and roasting as a pre-treatment step for gold recovery from an auriferous pyrite concentrate*, CIM Bulletin, 81, 89–94.
- HOLMES D.S., 1988, *Biotechnology in the mining and metal processing industries: challenges and opportunities*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 284, 49–56.
- Lawrence R.W., 1994, *Biooxidation for the treatment of refractory gold ores and concentrates. A Canadian perspective*, CIM Bulletin, 87, 58–65.
- LAWRENCE R.W., BRUYNESTEYN A., 1983, *Biological pre-oxidation to enhance gold and silver recovery from refractory pyritic ores and concentrates*, CIM Bulletin, 76, 107–110.
- SLABBERT W., DEW D., GODFREY M.W., MILLER D., VAN ASWEGEN P.C., 1992, *Commissioning of a BIOX module at Sao Bento Mineracao*, Vancouver, Randol Gold Forum, 447–452.
- YANNOPOULOS J.C., *Biological oxidation*, 1991, *The extractive metallurgy of gold*, New York.

Özkan A., Aydoğan S., Akdemir Ü., ługowanie bakteryjne jako operacja wstępną dla odzysku z³ota z trudno ługowalnych rud. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 173–181 (w jęz. angielskim)

Omówiono bioługowanie jako alternatywną technikę przerobu trudno ługowanych rud złota zawierających obok złota piryt i arsenopiryt. Istnieją dwie metody ługowania bakteryjnego, a mianowicie

ługowanie w reaktorze z mieszaniem oraz ługowanie na hałdzie. Szczegółowe opisano przykłady przemysłowego zastosowania ługowania bakteryjnego i jego ekonomikę.

A.A. ABRAMOV*, D.V. MAGAZANIK*

REGULARITIES OF HYDROPHOBISATION AND FLOTATION OF FLUORITE**

As a result of thermodynamic analysis of fluorite–sodium oleate–water system, flotation and adsorption tests at various pH values and sodium oleate concentrations, it has been established that regularities of fluorite flotation cannot be explained by the oleate of alkali-earth metals formation on its surface. The hypothesis, connecting optimal conditions for mineral flotation with zero charge of its surface, allowed to explain the regularity of mineral flotation observed and elaborate a quantitative physicochemical model of fluorite flotation suitable for improving industrial processes and application of automatic control systems at the plants.

INTRODUCTION

Fluorite is an important raw material for metallurgical and chemical industries. The flotation with oxihydrilic collectors (sodium oleate etc.) is the main process of fluorite recovering from ores, and a considerable amount of study has been devoted to the physicochemical aspects of its flotation (Hanna and Somasundaran, 1976; Finkelstein, 1989; Rao and Forssberg, 1992 and others) to understand the reasons of mineral surface hydrophobisation, establish the regularities of its flotation and improve the industrial processes of this mineral flotation.

Results of physicochemical investigations of systems including fluorite show that on mineral surface contacted with sodium oleate there will be such adsorbed products as chemisorbed oleate, physisorbed ‘surface’ and ‘precipitated’ calcium oleates, ions and molecules of oleic acid and sometimes sodium oleate (Finkelstein, 1989; Mielczarski et al.1993; Drzymala and Lekki, 1992). Their ratio on the surface depends on the state of a mineral and on the state and concentration of collector in the solution (Finkelstein, 1989; Abramov, 1994).

* Moscow State Mining University, Leninski Prospect 6, Moscow 17049.

**The Editor and Editorial Board approves publication of this work regardless of disputable key assumptions in the paper regarding the reactions that determine the potentials and hydrophobicity of fluorite which are of paramount importance to the paper.

Accumulated knowledge on the chemistry and physicochemistry of fluorite with fatty acid collectors and modifiers is extensive, but at present time it is far from being at the level at which it can be used to predict or control performance in a practical system. There is no agreed views of the chemistry of reactions that occur at the surface of this mineral under flotation conditions or of the significance of these reactions and forms of collector sorption products forming on the mineral surface for the flotation process and its selectivity (Filkelstein, 1989; Abramov, 1994).

Cleaning up the reasons of fluorite hydrophobisation and regularities of its flotation in the presence of fatty acid collectors is the main aim of this investigation.

MATERIAL AND METHODS

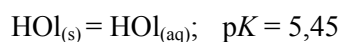
Flotation studies were carried out by using modernised Hallimond tube with 0.1-liter Pyrex glass sell (Melik-Gaikazyan et al.1990). Mineral (without secondary phase impurities) after grinding them in a ceramic ball mill was screened to receive $-100 + 325$ mesh material for flotation (one gram in each test). Reagents utilised included NaOH, H₂SO₄ and sodium oleate.

Physicochemical environment in the presence of sodium oleate and mineral was estimated on the basis of solution chemical equilibria.

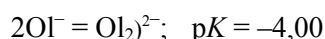
Modeling of processes with the application of thermodynamic analysis included modeling of reagent state in solution, mineral surface state in solution and the whole system state under the same condition.

Modeling sodium oleate state in solution was made on the basis of reactions taking into account undissociated oleic acid (HOI), oleate ion (OI⁻), oleate dimer (OI₂²⁻) and the acid soap (HOI₂⁻):

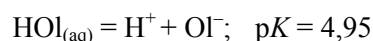
Bogdanov et al., 1980:



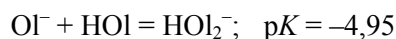
Somasundaran, Ananthapadmanabhan, 1979, 1984:



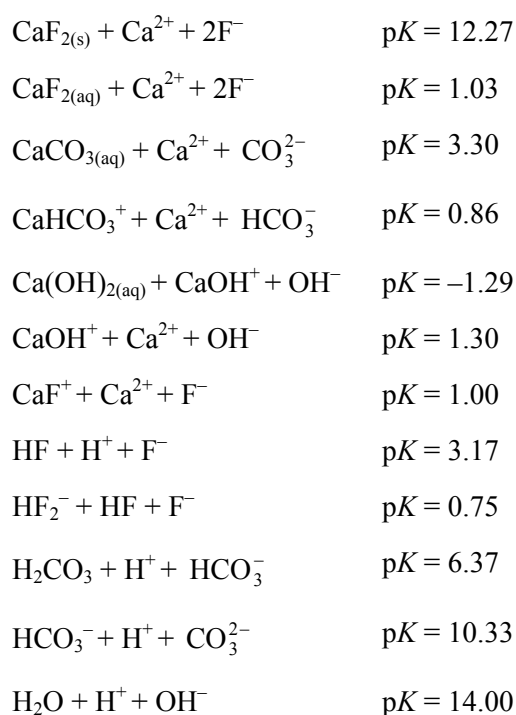
Somasundaran, Ananthapadmanabhan, 1979, 1984:



Somasundaran, Ananthapadmanabhan, 1979, 1984



Modeling of mineral state in close and open systems was made on the basis of reactions shown below for all known possible ions and molecules which can take part in the reactions:



Besides these reactions, balance equations and electroneutrality equations were used while carrying calculations out according to the methodology of thermodynamic analysis elaborated for the flotation system by Melik-Gaikazyan et al., 1990 and Abramov, 1978.

RESULTS

The distribution of oleate species as a function of pH value is shown in Fig. 1. The total sodium oleate concentrations (from 10^{-5}M to $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$) cover practically complete range of possible collector concentrations in industrial pulps.

Thermodynamic analysis of mineral-pure water system (close system) allowed to determine the pH value of minimum fluorite solubility. It turned out to be equal to 7.0. Since the state of a mineral under these conditions is defined by the minimum of its surface energy, the calculated pH value of minimum solubility of mineral may be considered as pH value of zero charge of its surface. The pH value received is confirmed by results of zeta potentials measuring carried out with fluorite (Le Bell and Lindstrom, 1982) in pure water (close systems).

When the mineral suspension is open to the atmosphere, the pH value of isoionic equilibrium is settled which is not equivalent to the pH value of minimum solubility of mineral (in close system) (Lopez-Valdivieso, 1988) and zero charge of its surface. The

effect of atmospheric CO₂ involves the formation of soluble carbonate complexes, carbonate and bicarbonate ions which shift the pH value of isoionic equilibrium of fluorite suspension in an open system from 7.0 to 5.9. Zero point of zeta potential in this conditions disagree with the zero point of charge of the mineral surface. Its pH value will be changed considerably depending on conditions of testing and experience of investigator. Published results of investigations (Finkelstein, 1989) indicate that the pH value of zero point of zeta potential is changed for fluorite from 4.2 up to 11.3.

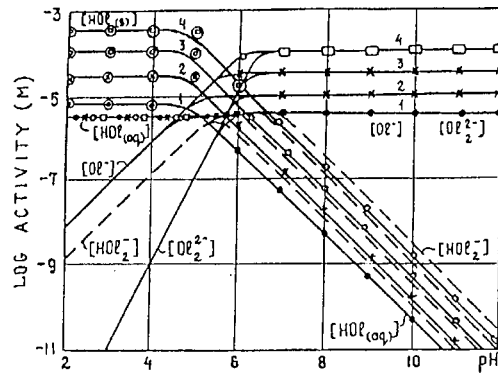


Fig. 1. Distribution of oleate species as a function of pH; total oleate concentration (mol/l): 1·10⁻⁵ (1); 3·10⁻⁵ (2); 1·10⁻⁴ (3); 3·10⁻⁴ (4)

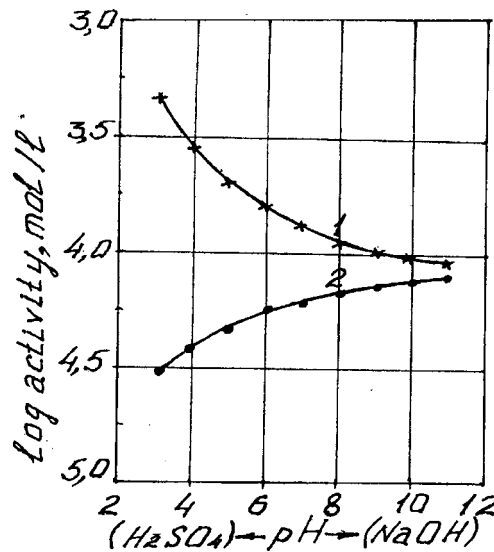


Fig. 2. Distribution of main species in fluorite-water system as the function of pH: 1 - Ca²⁺; 2 - F⁻

The distribution of main (potential-determining) cations and anions in the presence of fluorite in solution opened to the atmosphere and at usual for flotation systems total concentration of carbon-containing species 10^{-5} M (Abramov, 1994; Garrels and Christ, 1965) is shown in Fig. 2.

Calculated values of Ca^{2+} ions (Fig. 2) and oleate ions (Fig. 1) concentrations in solution were used to evaluate the possibility of calcium oleate (CaOl_2) formation in the presence of the mineral at various pH values and sodium oleate concentration in solution required for complete recovery of mineral in flotation. Results of such calculations are shown in Fig. 3. Their comparison with the flotation results received (Fig. 3) shows that wide spread point of view connecting the optimal conditions of salt-like minerals flotation with oleates of alkali-earth metals formation on their surface (Finkelstein, 1989 and others) cannot be accepted.

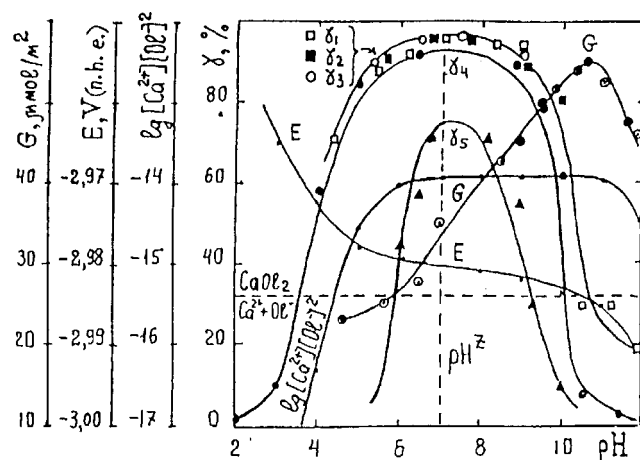


Fig. 3. Effect of pH on fluorite surface potential E value in the absence of collector, floatability of fluorite γ_1 after Marinakis and Shergold (1985) at $[\text{NaOl}]_{\text{initial}} - 1 \cdot 10^{-6}\text{M}$, fluorite from Kazakhstan γ_2 and Far East γ_3 at $[\text{NaOl}]_{\text{equil.}} - 1 \cdot 10^{-5}\text{M}$, fluorapatite γ_4 and γ_5 after Pugh and Stenius (1985) at $[\text{NaOl}]_{\text{initial}} - 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ and $3,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$, value of $\log[\text{Ca}^{2+}][\text{Ol}^-]^2$ at $[\text{NaOl}]_{\text{equil.}} - 1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ and collector sorption density G after Marinakis and Shergold (1985) at $[\text{NaOl}]_{\text{initial}} - 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Starting with $\text{pH} > 4.5$ flotation of fluorite takes place upon calcium oleate CaOl_2 formation (Fig. 3). But practically under the same conditions of CaOl_2 formation (at solubility product of $[\text{Ca}^{2+}][\text{Ol}^-]^2 = -15.4$ (Bogdanov et al.)) we can observe complete flotation of mineral ($\text{pH} 7.0$) and complete depression of its flotation ($\text{pH} 10.5$) despite the maximum oleate adsorption density in the last case (Fig. 3, curve G).

At the same time a remarkable and wonderful coincidence of pH values of maximum mineral floatability and pH value of its minimum solubility (pH^z), corresponding to zero charge of its surface, is observed (Fig. 3, curves γ and pH^z).

DISCUSSION

There are two indispensable conditions required for effective mineral flotation (Abramov, 1978, 1994) :

- Sufficient hydrophobicity of the mineral surface securing the thermodynamic possibility of mineral particles attachment to the bubbles.
- The presence of physically sorbed collector species, non-polar or non-ionogenic hetero-polar compounds in the adsorption layer on mineral surface to decrease the 'induction time' during the particle attachment to the bubble, to increase the 'floatability index' value of the mineral and multiple strengthening of the particle-bubble contact under the action of tearing forces in flotation (Abramov, 1994).

Results of physicochemical investigations (Mielczarski et al., 1993) show that poorly organised three-dimensional structure of calcium oleate on the apatite surface does not produce high hydrophobicity. As a result, there is an absence of a dependence between floatability of minerals and calcium oleate formation. This is also shown in Fig. 3.

The reasons for a low hydrophobisation ability of calcium oleate in salt-like minerals flotation may be as follows:

- Inadequate coverage density because of discrepancy of crystal lattice size of mineral and oleate of alkali-earth metals resulting in friable structure of oleates forming on the mineral surface (Finkelstein, 1989; Abramov, 1978) incapable to ensure hydrophobicity.
- Hydration of central cations into friable structure of precipitate of calcium oleate on the surface (Finkelstein, 1989).
- Insufficient strength of calcium oleates adhesion to the chemisorbed oleate layer which can result in their tearing off the mineral surface by the bubbles without particle flotation (phenomenon of depression by hydrophobic slimes (Abramov, 1994)).

Suitable hydrophobicity of surface is provided with two-dimensional monolayer of chemisorbed ions and physisorbed molecules of collector assembled on the mineral surface into well-organised closely packed patches with hydrocarbon chains directed towards the solution (Mielczarski et al., 1993).

Two main reasons can be responsible for the most effective flotation of fluorite (Fig. 3) at its zero point charge pH value. The first one is ensuring the maximum hydrophobicity of mineral surface owing to both zero charge of the surface (that is its unpolar state) and chemisorbed collector with hydrocarbon chains directed towards solution. It must be taken into account that since the effective area of a calcium ion on the (100) crystal faces of calcium fluoride is $11.7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ and molecular coverage area for oleate molecule (in liquid-crystal state) in chemisorbed layer is 33 \AA^2 (Finkelstein, 1989; Rao and Forssberg, 1992), only one surface calcium ion out of every three will be occupied by oleate when the chemisorbed layer is complete. This means that any moving off zero point of charge will increase the polarisation of

unoccupied cations and hydrophilisation of these places on the surface decreasing its total hydrophobisation degree.

It should be noted that the replacement of surface anion group by oleate ion while chemisorption cannot be the reason for moving zero point charge as well as a change in the total charge of Stern layer and electrokinetic potential value up to the point when oleate ions became potential-determining ones. For instance, the results of investigations on calcite and apatite (Rao and Forssberg, 1992) show that after initial increase in negative potential by 10 mV (caused by increase in the thickness of electrical double layer because of long oleate hydrocarbon chain) is fairly constant up to monolayer formation.

The second reason is the creation of optimal conditions for physical adsorption of collector ions and molecule species on the mineral surface at zero point charge which plays a special role in kinetic of attachment of particles to bubbles and preservation of particle-bubble complex in flotation (Abramov, 1994).

The zero charge of surface must promote the physisorption of both collector species and calcium oleates on it. The maximum adsorption of oleate on the surface of fluorite was observed at around mid pH region (Pugh, 1986). The less is the oleate sorption density, the closer the observed pH values of adsorption maximum are to the pH values of zero point charge of minerals. There is rather a tight correlation between floatability and adsorption density of the collector only within the limits of its chemisorption on the mineral surface. Beyond these limits no such correlation is observed.

Location of the maximum mineral floatability at pH value of zero point charge of the mineral surface allow to elaborate a physicochemical model of optimal conditions for its flotation.

The potential value of a mineral in the absence of oleate (E_m) will be determined on the basis of the reaction (a):



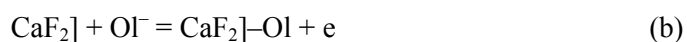
by concentration of F^- ions and can be calculated in accordance with the equation (1):

$$E_m = E_m^0 - 0.059 \log[\text{F}^-] \quad (1)$$

using $[\text{F}^-]$ values shown in Fig. 2. Calculated values of E_m at various pH values of solution for minerals studied are shown in Fig. 3 (curve E).

In the presence of sodium oleate in solution, OI^- ions will be chemisorbed on the mineral surface converting it into surface $\text{CaF}_2\text{]-OI}$. Oleate ions become potential-determining in this case.

The potential value of mineral surface in the presence of oleate (E_0) can be calculated on the basis of the reaction (b) in accordance with the equation (2):



$$E_0 = E_o^0 - 0.059 \log [\text{OI}^-] \quad (2)$$

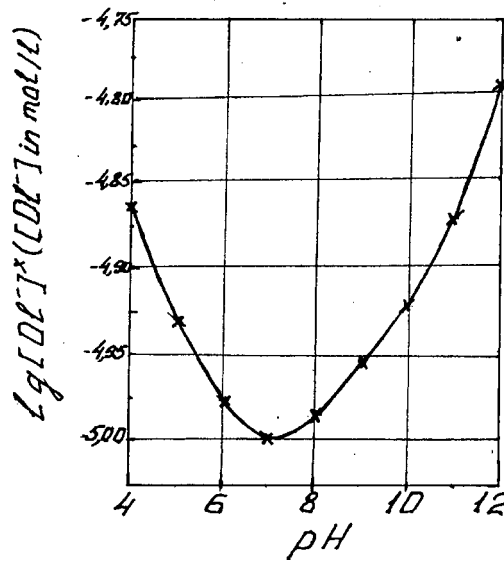


Fig. 4. Relationships between values of pH and required oleate ions concentration $[\text{OI}^-]^x$ in fluorite flotation

Oleate ions will compete with F^- ions on the mineral surface. Ratio of these ions under the optimal conditions of mineral flotation, that is at the zero charge potential of mineral surface (E_m^z and E_o^z) can be determined on the basis of the equality: $E_m^z = E_o^z$. Equations (1) and (2) in this case will take the forms for E_m^z and E_o^z :

$$E_m^z = E_m^0 - 0.059 \log [\text{F}^-]_m^z \quad (3)$$

$$E_o^z = E_o^0 - 0.059 \log [\text{OI}^-]_m^z \quad (4)$$

and the expression for oleate ions concentration required in mineral flotation under this condition ($[\text{OI}^-]_m^z$) is:

$$\log [\text{OI}^-]_m^z = \frac{E_o^0 - E_m^0}{0.059} + \log [\text{F}^-]_m^z \quad (5)$$

and for other conditions (E_m^x and E_o^x):

$$\log [\text{OI}^-]_m^x = \frac{(E_o^0 - E_m^0)}{0.059} + \log [\text{F}^-]_m^x \quad (6)$$

Simultaneous addition and subtraction of the $\log [F^-]_m^x$ term to the right part of equation (6) permits to transform it as follows:

$$\log [OI^-]_m^x = \left[\frac{E_o^0 - E_m^0}{0.059} + \log [F^-]_m^z \right] + \left[\log [F^-]_m^x - \log [F^-]_m^z \right] \quad (7)$$

$$\log [OI^-]_m^x = \log [OI^-]_m^z + \left| \log \frac{[F^-]_m^x}{[F^-]_m^z} \right|$$

or in a general form :

$$\log [OI^-]_m^x = \log [OI^-]_m^z + \left| \frac{E_m^x - E_m^z}{0.059} \right| \quad (8)$$

Absolute value of the second term in equations (7) and (8) is caused by a different sign of surface potential relatively to zero charge potential of mineral.

Calculated $\log [OI^-]_m^x$ values for a complete flotation are shown in Fig. 4 and illustrate changing zero charge pH values of minerals. A reliability of $\log [OI^-]_m^x$ values calculated from equation (7) has been proven experimentally (Fig. 5).

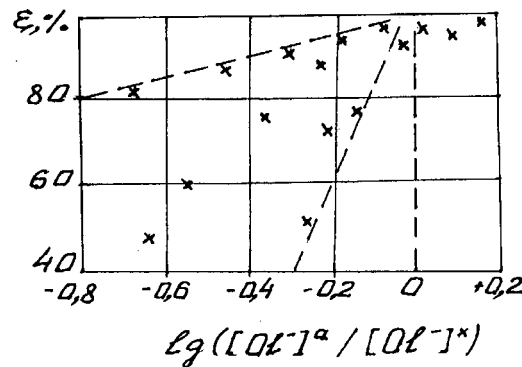


Fig. 5. Effect of ratio of available $[OI^-]^a$ and required $[OI^-]^x$ oleate ions concentrations on fluorite flotation

A complete flotation of the minerals under investigation is reached at various pH values when available $[OI^-]^a$ and required $[OI^-]^x$ are equal: $\log([OI^-]^a/[OI^-]^x) = 0$. Consequently, equation (7) or general equation (8) represent the quantitative physicochemical model of fluorite flotation. Availability of the model makes it possible to elaborate a reliable automatic control system for flotation process of fluorite at plants to gain maximum indexes for concentration, reductions in reagents consumption, cost of flotation, and environment pollution.

The hypothesis presented considering zero charge potential of mineral surface in the presence of a collector as an optimal condition for fluorite flotation is true for other salt-type minerals. For example, it allowed to explain the optimal conditions of selective flotation of carbonates and phosphate minerals (fluorapatite, hydroxiapatite, carbonatoapatite) on an industrial scale (Abramov et al.1993).

Conclusion

As a result of thermodynamic analysis of fluorite–sodium oleate–water system, flotation and sorption tests at various pH values and sodium oleate concentrations, it has been established:

- The regularities of fluorite flotation cannot be explained by the calcium oleate formation on its surface. Under conditions of its formation the floatability of mineral can be changed from excellent flotation to complete depression despite the maximum oleate sorption density in the latter case;
- The optimal conditions for mineral flotation are observed at pH value corresponding to zero charge of the mineral surface which can be calculated by the use of thermodynamic analysis of mineral-pure water system. The pH value calculated cannot coincide with the zero value of the electrokinetic potential measured. Maximum floatability of the mineral at zero charge pH values is due to the optimal conditions for physical sorption of collector species on the mineral surface hydrophobized by chemisorbed collector in this case and creation of adsorption layer required composition on the mineral to be floated;
- The regularities of collector concentration change necessary for a complete mineral flotation at different pH values are dependent on the regularities of change in the ratio of potential-determining mineral ions and collector ions concentration in the liquid phase of pulp which is necessary to maintain at quite definite value to secure the potential of zero charge on the mineral surface;
- The quantitative physicochemical model of fluorite flotation elaborated may be used in automatic control system to regulate the process of their flotation at plants.

REFERENCES

- ABRAMOV A.A., 1978, *Theoretical base of optimisation of sulphide ores selective flotation*, Moscow, Nedra, 399.
- ABRAMOV A.A., ABRAMOV AL. AL., ONAL G., ATAKA S., CELIK MC., 1993, *Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores* [in:] H. El-Shall, B.M. Moudgil, R. Wiegel (Ed.), *Beneficiation of phosphate. Theory and practice*, Littleton, Colorado, 281–288.
- ABRAMOV A.A., 1994, *Flotation methods of mineral processing*, 2nd Edition, Moscow, Nedra, 383.
- BOGDANOV O.S., PODNEK A.K., JANIS N.A., MAXIMOV I.I., 1980, *Theory and technology of ores flotation*, Moscow, Nedra, 431.
- DRZYMALA J., LEKKI J., 1992, *A contribution to understanding oleate flotation of minerals* [in:] Proc. 4th Int. Miner. Proc. Symp., Turkey, Antalia, 1, 213–224.

- FINKELSTEIN N.P., 1989, *Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors*, Trans. JMM, Sec. C, 98, 157–177.
- GARRELS R.M., CHRIST S.L., 1965, *Solutions, minerals and equilibria*, San Francisco, Freeman Cooper, 450.
- HANNA H.S., SOMASUNDARAN P., 1976, *Flotation of salt-type minerals* [in:] M.C. Fuerstenau (Ed.), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, New York, AIME, 1, 197–272.
- LE BELL J.C., LINDSTROM L., 1982, *Electrophoretic characterization of some calcium minerals*, Finn. Chem. Lett., 134–138.
- LOPEZ-VALDIVIESO A., 1988, *Technical note. Isoionic point and minimum solubility of carbonate minerals*, Minerals Eng., 1, 1, 85–87.
- MARINAKIS K.I., SHERGOLD H.L., 1985, *The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and baryte*, Int. Min. Process., 14, 161–176.
- MELIK-GAIKAZYAN V.I., ABRAMOV A.A., RUBINSTEIN U.B., AVDOHIN V.M., SOLOGENKIN P.M., 1990, *Investigation methods of the flotation process*, Moscow, Nedra, 301.
- MIELCZARSKI J.A., CASES J.M., BOUQUET E., BARRES O., DELON J.F., 1993, *Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies*, Langmuir, 9, 2370–2382.
- PUGH R.J., 1986, *The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite*, Coll. & Surf., 18, 19–41.
- PUGH R.J., STENIUS P., 1985, *Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector*, Int. Miner. Process., 15, 193–218.
- RAO K.H., FORSSBERG K.S.E., 1992, *Interactions of anionic collectors in flotation of semi-soluble salt minerals* [in:] P. Mavros, K.A. Matis (Ed.), *Innovations in flotation technology*, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 331–356.
- SOMASUNDARAN P., ANANTHAPADMANABHAN K.P., 1979, *Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral /water system* [in:] K.L. Mittal (Ed.), *Surface chemistry and surfactants*, New York, Meusen Press, 2, 777–800.
- SOMASUNDARAN P., ANANTHAPADMANABHAN K.P., 1984, *Dimerization of oleate in aqueous solutions*, J. Colloid Interface Sci., 99, 128–135.

Abramov A.A., Magazanik D.V., Prawid³owości dotyczącej hydrofobizacji i flotacji fluorytu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 183–193 (w jęz. angielskim)

W wyniku analizy termodynamicznej układu fluoryt–oleinian sodu–woda oraz testów flotacyjnych i adsorpcji przy różnych wartościach pH i stężenia oleinianu sodu ustalono, że flotacji fluorytu nie może być wyjaśnione poprzez tworzenie się oleinianów ziem alkalicznych na jego powierzchni. W pracy przedstawiono hipotezę łączącą optymalne warunki flotacji z punktem zerowego ładunku. Hipoteza ta pozwoliła na wyjaśnienie prawideł flotacji fluorytu i wypracowanie ilościowego fizykochemicznego modelu flotacji tego minerału. Zaprezentowana hipoteza pozwala również na poprawę przemysłowego procesu flotacji i zastosowanie systemów automatycznej kontroli w zakładach przerobczych.

Ashraf M. AMER*

PROCESSING OF LOW GRADE EGYPTIAN MANGANESE ORE

Low grade manganese ore from West-Central Sinai consists mainly of pyrolusite and hematite with minor amounts of psilomelane and barite. Manganese dioxide does not dissolve in sulfuric acid under atmospheric pressure, but rapidly dissolves under oxygen pressure in an autoclave in presence of pyrite. Pyrite is oxidized to ferrous sulfate and sulfuric acid which in turn dissolves manganese dioxide to manganese sulfate. This pressure leaching process was systematically studied. Almost complete extraction of manganese was achieved at temperature 220 °C under oxygen pressure of 15 bar after 30 minutes of leaching and at MnO₂/FeS₂ molecular weight ratio equal 1.0. The residue is enriched in iron so that it could be used to produce feed stock for iron smelting.

INTRODUCTION

Um Bogma Mn–Fe deposits is located in the lower carboniferous marine intercalations within the clastic Paleozoic section. The ore bodies are irregular in shape which tends to be lenticular. In some parts, the ore body is present as vein filling cutting the surrounding dolomite (Gill and Ford, 1956; Mart and Sars, 1972; El-Gammal, 1984). Many processes have been investigated for the treatment of low grade manganese ores which are not amenable to regular mineral processing techniques. Carbon reduction (Pawlek, 1983) and sulphuric acid leaching lead to removal of Mn as soluble manganese sulfate. Another processes are based on aqueous leaching of manganese ore in the presence of sulfur dioxide (Herring and Ravitz, 1965). Hydrochloric acid leaching of manganese nodules was reported by Kanungo (Kanungo and Jena, 1988). Sulfuric acid leaching with charcoal (Das et al, 1989), under oxygen pressure (Anand et al, 1980) was also applied. Ammonia leaching of manganese nodules was one of the first processes developed (Sanigok and Bayramoglu, 1988). High purity manganese sulfate was prepared from low grade pyrolusite ore using adiabatic reductive leaching with sulfuric acid and hydrogen peroxide as reducing agent (Allen and Corwin, 1989).

*Geology Department Faculty of Science, Alexandria University, El-Shatby, Alexandria.

Utilization of sulfur dioxide for the treatment of manganese ore requires certain standards for constructions and safety conditions. Therefore, it can be hardly applied on industrial scale. Moreover, some processes involve and expensive leachants such as ammonia, hydrochloric acid and hydrogen peroxide.

The objective of this work is to investigate a new leaching process of low grade manganese ore from Um Bogma, Sinai, by mixing the ore with pyrite under oxygen pressure at relatively elevated temperature and pressure to produce manganese sulfate suitable for electrolytic production of manganese dioxide. This process is advantageous over the known processes since it does not use a leaching agent, where water is used only in this process.

In addition, the production of manganese sulfate is carried out in one step. Resultant iron sulfate is converted into a basic iron sulfate residue. The influence of temperature partial oxygen pressure, weight ratio of Mn ore to pyrite, grain size of manganese ore and leaching time on the efficiency of manganese extraction were experimentally examined.

EXPERIMENTAL

Materials

Samples of low grade manganese ore from Um Bogma, Sinai were used in this study. According to the Magritz et al. (1972) classification the studied samples are of „pyrolusite-hematite” type which consist of approximately equal amounts of Fe and Mn. Quartz and some clay minerals are the main gangues. Complete chemical analysis of studied manganese ore is given in Table 1. Pyrite ore was provided by Institute of Metallurgy, Technical University, Berlin, (Germany). The analysis of this pyrite is given in Table 2.

Procedure

Pressure leaching was carried out in 2 liter capacity vertical autoclave (Amer, 1987) with gas inlet/outlet, sampling tube and agitation. Manganese ore mixed with pyrite was placed in the titanium container of the autoclave and then autoclave was thoroughly flushed with oxygen gas. The mixture was heated to the required temperature at agitation of 1200 rpm. Oxygen gas was introduced when the desired temperature was measured. Samples were collected at various time intervals, filtered and analyzed for manganese and iron.

Manganese was determined volumetrically by titration with a standard solution of potassium permanganate (Scott, 1984). While ferrous ion was determined by direct titration with potassium dichromate.

Table 1. Chemical analysis of studied manganese ore

Oxide	Wt., %
MnO ₂	44.01
Fe ₂ O ₃	38.09
FeO	1.51
SiO ₂	7.87
Al ₂ O ₃	4.46
CaO	1.36
MgO	0.11
K ₂ O	0.39
H ₂ O	2.95

Table 2. Chemical analysis of pyrite sample

Oxide	Wt., %
SO ₃	37.8
FeO	44.6
Fe ₂ O ₃	13.2
CuO	1.4
PbO	0.5
ZnO	0.1
H ₂ O	2.0

RESULTS AND DISCUSSION

Mineralogical investigation

The microscopic study of both polished and thin sections of the studied manganese ore samples revealed that, the opaque minerals consist mainly of pyrolusite and psilomelane. The iron minerals associated with manganese minerals are hematite and goethite. The essential associated gangue minerals are quartz, barite and some clay minerals. Pyrolusite is seen to be a dominant manganese mineral. It exhibits well developed colloform texture. In few polished section pyrolusite generally forms fibrous aggregates. Hematite is the dominant iron mineral and is usually associated with goethite to form well developed betryoidal and colloform texture. Quartz is present in some samples, usually associated with iron minerals. The coarse crystals are highly fractured and sometimes exhibits brecciated form.

Leaching

Preliminary experiments were carried out to determine the working range of each of the studied leaching variables. The effect of the following parameters was studied in the increasing ranges:

- Temperature: 180, 250 °C,
- Oxygen partial pressure: 520 bar,
- MnO₂/FeS₂ weight ratio: 0.5–2.0,
- Grain size: 0.43–0.064 mm.

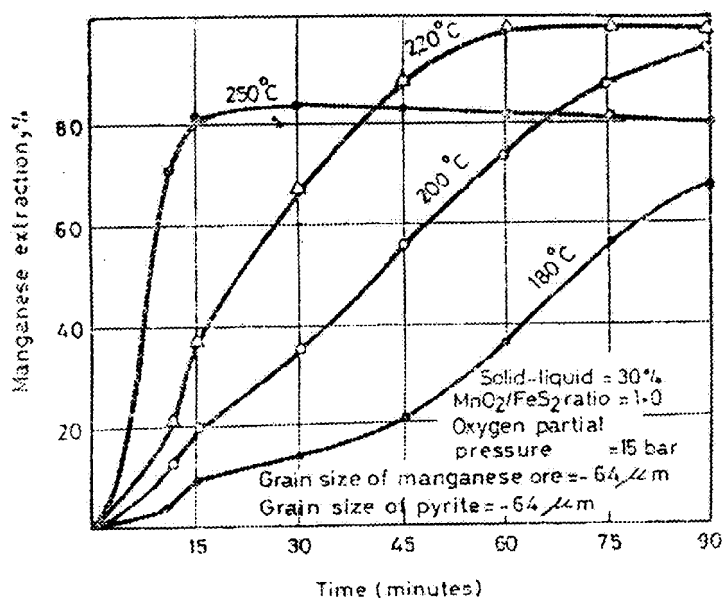


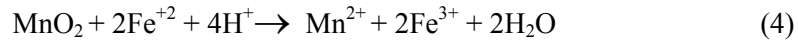
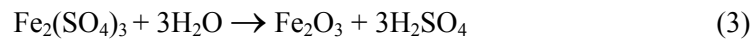
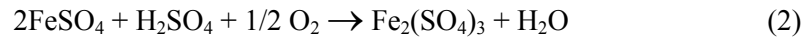
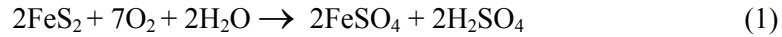
Fig. 1. Effect of temperature on manganese extraction

Effect of temperature

The effect of temperature on manganese extraction is shown in Fig. 1. The increase in temperature raises the rate of leaching of manganese. Complete dissolution of manganese was achieved at 220 °C and 1 hours of leaching. The extraction decreased at 250 °C, since all pyritic sulphur had been converted to the sulfate which means complete oxidation of pyrite. Therefore no ferrous ions were produced so that, no further dissolution of manganese occurs. At lower temperatures, the rate of formation of ferrous ion from pyrite is low which leads to incomplete dissolution of manganese.

Effect of oxygen partial pressure

Results of varying oxygen partial pressure on manganese extraction are shown in Fig. 2. The tests were conducted at 220 °C, with a MnO₂/FeS₂ weight ratio of 1.0. It appears that, the increase in oxygen partial pressure elevates the rate of manganese leaching due to the increased rate of formation of ferrous ion (Cornelius and Woodcock, 1958). At oxygen pressure equal to 15 bar, the rate of manganese extraction is generally higher than is observed at 5 bar. Dissolution of manganese oxide in the presence of pyrite under oxygen pressure follows the following reactions:



According to the reaction (1) the oxidation of pyrite leads to formation of iron sulfate which is converted to ferric sulfate by oxidation as shown in reaction (2). Hydrolysis of ferric sulfate produce the iron oxide and free sulphuric acid according to reaction (3). Eventually, manganese sulfate is obtained according to reaction (4).

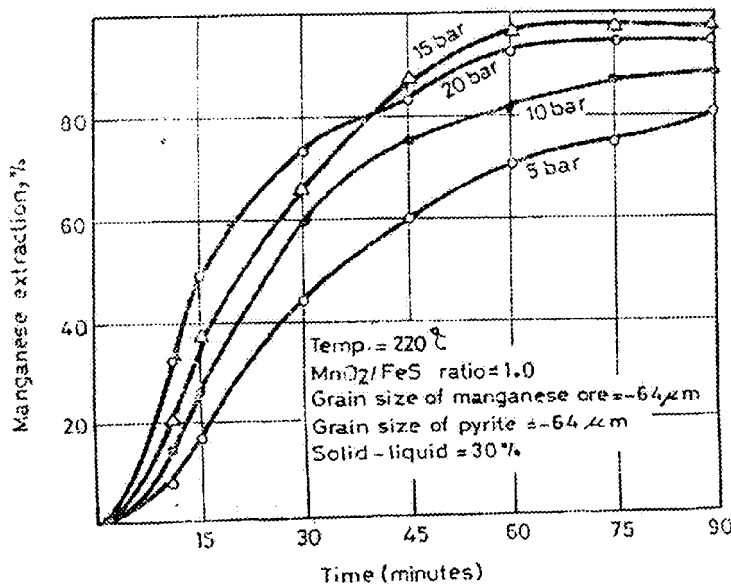


Fig. 2. Effect of oxygen partial pressure on manganese extraction

Effect of $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2$ weight ratio

The results of manganese extraction at varying $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2$ weight ratios are plotted in Fig. 3. The curves show that complete extraction of manganese was achieved at $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2$ weight less than 1.0. At ratios exceeding 1.0 the proportion of dissolved manganese decreases and reaches about 75% at $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2$ weight ratio equal to 2 and after 90 min. At higher ratios, insufficient amounts of ferrous ions are formed to secure complete dissolution of manganese.

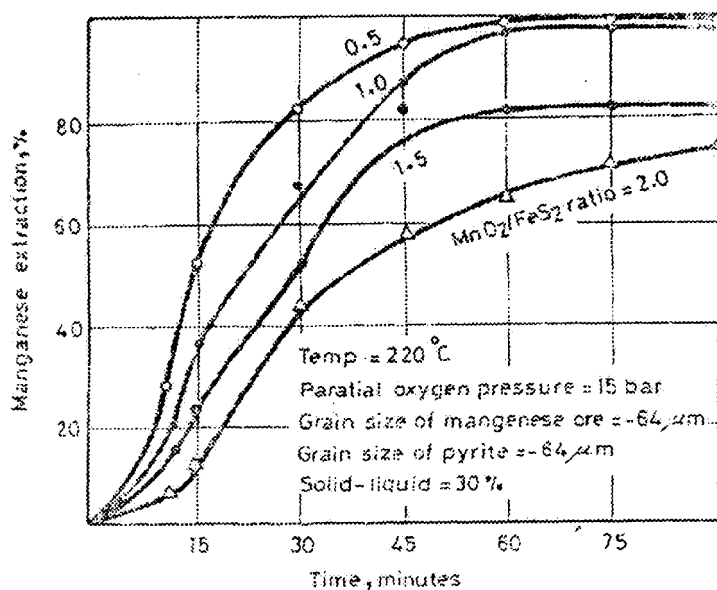


Fig. 3. Effect of MnO_2 to FeS_2 ratio on manganese extraction

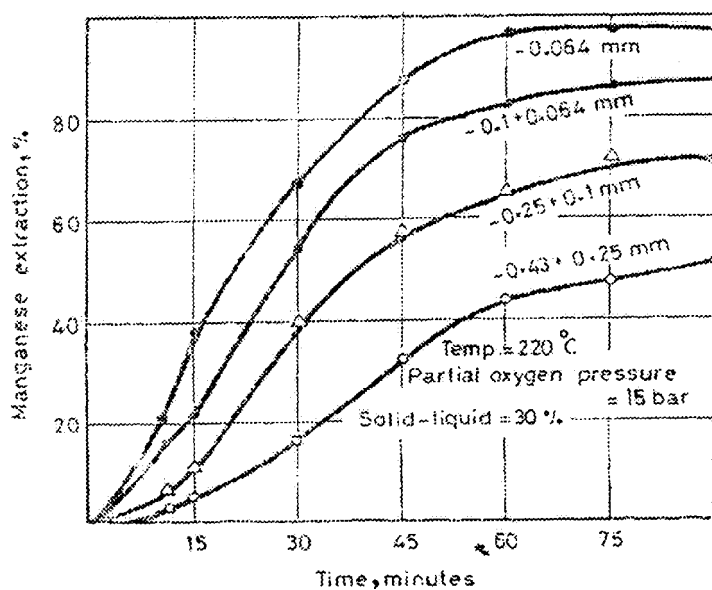


Fig. 4. Effect of grain size on manganese extraction

Effect of grain size

Figure 4 shows that the rate of manganese dissolution is sharply increased with decreasing grain size of manganese. Maximum extraction of manganese (95%) was achieved at grain size of $-64 \mu\text{m}$. An increase in leaching time from 45 to 90 min. has a little effect on manganese extraction at various grain sizes.

CONCLUSION

The pressure leaching of low grade manganese ore from West Central Sinai mixed with pyrite in presence of oxygen leads to high manganese recovery (95%) at the following conditions: Temperature – $220 \text{ }^\circ\text{C}$, pressure – 15 bar, $\text{MnO}_2/\text{FeS}_2 = 1.0$, grain size of manganese ore = $-64 \mu\text{m}$, and leaching time – 60 min.

REFERENCES

- ALLEN J.R., CORWIN, R.K., 1989, *Acid leaching of manganese oxide ores aided by hydrogen peroxide*, U.S. Pat. Appl., 229, 408.
 AMER A.M., 1987, *Versuche zur Vanadium Extraction aus Thomasmehl und Kesselasche*, Diss. TU., Berlin.

- ANAND S., DAS S.C., DAS R.P., JENA P.K., 1980, *Leaching of manganese nodules at elevated temperature and pressure in the presence of oxygen pressure*, Hydrometallurgy, 20, 155–168.
- CORNELIUS R.J., WOODCOCK J.T., 1958, *Pressure leaching of a manganese ore*, Proc. Aus. Inst. Min. Met., 185, 109–133.
- DAS, S.C., ANAND, S., DAS, R.P., JENA, P.K., 1989, *Sulfuric acid leaching of manganese nodules in the presence of charcoal*, Aus. IMM Bull. Proc., 294 (1), 73–76.
- EL-GAMMAL R.M.H., 1984, *Geological studies on the stratigraphic succession of Um-Bogma District, West-Central Sinai*, M. Sc. Thesis Fac. of Science, Cairo University.
- GILL D., FORD S.O., 1956, *Manganiferous iron ore deposits of the Um-Bogma District, Sinai, Egypt*. Intern. Geol. Ceng. 20th Mexico, Sym. Sob. Yacim, Mang. T 12 (Africa), 173–177.
- HERRING A.D., RAVITZ S.F., 1965, *Rate of dissolution of manganese dioxide in sulfuric acid*, Trans. Soc. Min. Engrs. AIME, 232, 1991–1996.
- KANUNGO S.B., JENA P.K., 1988, *Reduction leaching of manganese nodules of Indian Ocean in dilute hydrochloric acid hydrometallurgy*, 21 (1), 41–58.
- MAGRITZ M., BRENNER I.B., 1972, *The geochemistry of a lenticular manganese ore deposits (Um-Bogma, Southern Sinai) Miner-Deposita*, 14, 1–13.
- MART J., SARS E., 1972, *Geology and origin of the manganese ores of Um-Bogma, Sinai Econ. Geol.* 67, 145–155.
- PAWLEK F., 1983, *Metallhutenkund*, 772–773.
- SANIGOK M., BAYRAMOGLU M., 1988, *Bench-Scale manganese sulfate production from low-grade pyrolusite ores*, Chim. Acta., 16(1) 9–20.
- SCOTT W.W., 1984, *Standard methods of chemical analysis*, University of Southern California, D. Von Nostrand Company Inc., New York, New Jersey, Toronto and London.

Amer A.M., Przeróbka ubogiej egipskiej rudy manganowej. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 195–202 (w jêz. angielskim)

Uboga rudy manganowa z centralno-zachodniej części Synaju w Egipcie zawiera głównie piroluzyt i hematyt z małą domieszką psyloamelanu i barytu. Wiadomo, że ditlenek manganu nie rozpuszcza się w kwasie siarkowym pod ciśnieniem atmosferycznym, ale szybko rozpuszcza się przy podwyższonym ciśnieniu tlenu w autoklawie w obecności pirytu. Z kolei piryt utlenia się do siarczanu żelaza(II) i kwasu siarkowego, który rozpuszcza ditlenek manganu z utworzeniem siarczanu manganu. W pracy systematycznie przebadano proces ciśnieniowego ługowanie rudy manganu. Uzyskano niemal całkowite ekstrakcję manganu w temperaturze 220 stopni Celsjusza pod ciśnieniem tlenu wynoszącym 15 barów po 30 minutach ługowania przy stosunku MnO_2 do FeS_2 jak 1:1. Pozostałość po ługowaniu była wzbogacona w żelazo, tak że materiał ten może być użyty do produkcji żelaza.

Ahmet GEVEÇİ*, Hakan KEÇELİ, Yavuz TOPKAYA, Naci SEVİNÇ*

CALCINATION OF THE TURKISH MANGANESE ORE FROM DENİZLİ-TAVAS REGION

The production of steel and high demand for ferro-manganese used in the Turkish iron and steel industry increases every year. In Turkey, there are some important ore reserves of manganese, especially in the Denizli-Tavas region. However, this carbonated ore body has relatively low content of manganese which is about 31% Mn. The aim of this work was to calcine the fore-mentioned ore to increase its manganese content and so make it more suitable to carbothermic reduction in a furnace for ferro-manganese production. The main parameters studied were temperature of calcination, duration of calcination and size of ore. The results showed that, although a temperature of 700 °C was enough to calcine a sample ground finely to –74 microns, for the calcination of an ore crushed to about 1 mm grain size a temperature of 900 °C and 1 hour duration would be more suitable industrially. Under these conditions, the weight loss of the sample was about 15.5% and its manganese content increased to 36%.

INTRODUCTION

Research was initiated in the Middle East Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department with the ultimate purpose of using the Turkish manganese ores for the production of ferro-manganese in an already existing iron blast furnace or in an electric arc furnace that will be constructed newly (Emeksiz, 1993; İmer, 1997). Turkey has some manganese ore bodies scattered around the country. The ore body found in the Denizli-Tavas region is the largest with the ore reserve of 2.68 Tg. However, the ore is of carbonate type with a relatively low content of manganese, about 31% Mn, and it falls in a group called ‘ferruginous’(10–35% Mn). Therefore, the purpose of this work is to calcine the mentioned ore to remove its carbon dioxide and crystalline water and to make it more suitable to carbothermic reduction as ferro-manganese.

Manganese ores are usually calcinated since they have crystalline water in their structure. In addition, if the ore has rhodocrosite type carbonates, it will give off carbon dioxide together with combined water. A minimum temperature for

*Middle East Technical University (METU), Metallurgical and Materials Engineering Department, Ankara, Turkey.

decomposition of various carbonates and hydroxides at 1 atm total pressure can be obtained from $\log p-1/T$ type of diagrams (Rosenqvist, 1974). It can be seen from such diagrams that minimum temperature for decomposition of rhodocrosite (MnCO_3) under atmospheric pressure is about 400 °C. If there is also manganite ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in the ore, the minimum temperature for its decomposition will be above 200 °C. Therefore, it is expected that calcination will start above 200 °C.

In literature, aside from theoretical works on the subject, there were no calcination studies encountered on carbonate type of ores containing relatively low manganese. However, literature survey showed that the reduction of such ores by carbon at various temperatures had been studied previously (Brandstatter,1981; Hansen,1993). It was evident that calcination reactions would take place while ore was heated to the working temperature.

EXPERIMENTAL

Characterization of the sample

A 50-kg representative ore sample was procured from Eređli Iron and Steel Works of Turkey which owns the mining rights of the manganese ore body in the Denizli-Tavas region. This bulk sample was crushed and ground to 1mm size, successively, to get samples of about 50 g for chemical and mineralogical analyses. The complete analysis of Denizli-Tavas ore is given in Table 1. In this table, the ignition loss was more than necessary stoichiometric carbon dioxide to combine with manganese as manganese carbonate, indicating that there was also some combined water in the structure of the ore.

Table 1. Chemical composition of Denizli-Tavas manganese ore

Element	wt. %	Compound	wt. %
Mn	30.34	SiO_2	18.72
Fe	5.56	CaO	7.32
S	1.48	Al_2O_3	3.52
Zn	0.34	MgO	2.41
Ni	0.30	K_2O	0.65
Cu	0.11	TiO_2	0.53
P	0.13	Na_2O	0.19
Pb	0.07	Ignition Loss	15.10
As	0.09	(IL)	

The Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of this manganese ore was also done. The thermogravimetric analysis showed

that weight loss started already at 60 °C due to evaporation of mechanically held water. The total weight loss was 18.8%. On the other hand, the peaks on the DTA curve indicated the presence of an extensive endothermic reaction around 160 °C relatively less endothermic reactions at temperatures of 420, 520 and 810 °C, and, a strongly endothermic reaction at 1150 °C. The reaction around 160 °C was probably due to evaporation of chemically bound water. The other reactions were probably due to decomposition of carbonates. The difference of 3.7% between the TGA weight loss and ignition loss given in Table 1 appeared to be due to usage of a wet sample during TGA analysis.

Mineralogical analysis of the Denizli-Tavas ore was done by combining results of microscopic examination of some typical samples in epoxy and as thin sections, and studying the X-ray diffraction patterns of powdered samples with a computerized Rigaku X-ray diffractometer. This analysis gave the following results:

- The ore mineral found most abundant in the ore was rhodochrosite (MnCO_3), either free or locked in calcite, and with colour varying from light pink to dark brown. Its weight percentage was between 20–25%.

Table 2. The mineralogical composition of Denizli-Tavas manganese ore

Mineral	Weight, %*
Rhodochrosite	21.0
Manganite	16.0
Psilomelane	12.0
Pyrolusite	5.0
Bixbyite + Hausmannite + }	3.0
Braunite	
Calcite	13.1
Quartz	18.7
Pyrite	2.8
Al_2O_3	3.5
MgO	2.4

*Total is 97.5%. Rest, which is 2.5%, is the sum of other elements or oxides given in Table 1.

- The second ore mineral was dark gray coloured manganite ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). This mineral was also encountered as fine, light gray-white-coloured and amorphous manganese hydroxide, disseminated extensively in gangue minerals. Its abundance was in the range 15–20 wt. %.

- The third important ore mineral was light gray-coloured psilomelane (nearly MnO_2 – there might be some K, Ba, Pb, Fe, Cu, Zn in its structure). It appeared to be in carbonated or siliceous gangue, together with pyrolusite. It was 10–15 wt. % of the ore.

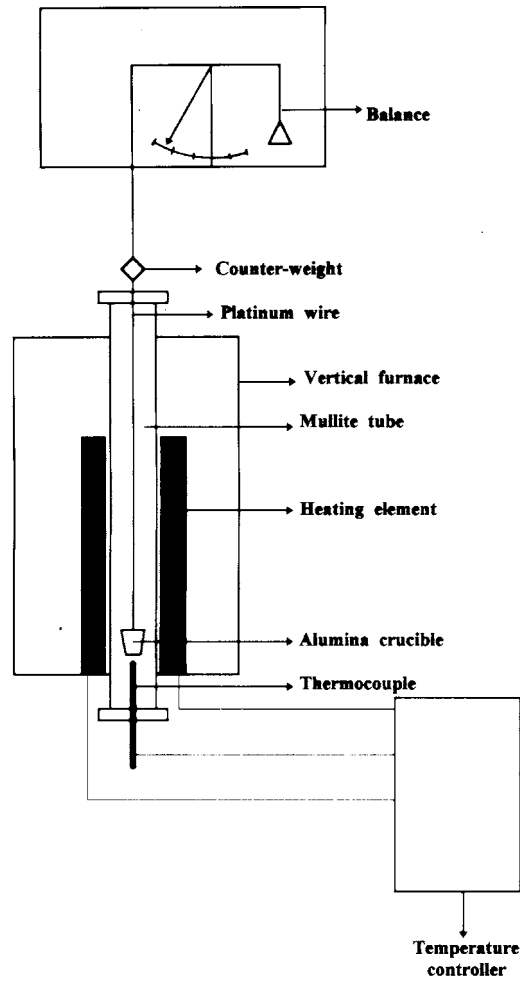


Fig. 1. Schematic representation of thermal balance set-up

- White coloured pyrolusite (MnO_2) was also present. Together with psilomelane.
- It also showed a colloform aggregate, with these two minerals forming kidney-shaped concentric layers. The amount of pyrolusite was in the range 5–6 wt. %.
- There were also some ore minerals as bixbyite ($(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$), hausmannite (Mn_3O_4) and braunite ($3(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$). The total of these was about 3 wt. %.
- In addition, there were, in small quantities, minerals of jacobite ($(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$), hematite (Fe_2O_3), lepidocrosite ($\text{FeO}(\text{OH})$), goethite (HFeO_2), limonite ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), pyrite (FeS_2), rutile (TiO_2) and marcasite (FeS_2).
- The main gangue minerals in the ore were calcite (CaCO_3) and quartz (SiO_2). The weight percentages of these were about 10% and 18–20%, respectively. Considering the mineralogical analysis of Denizli-Tavas ore together with its chemical analyses, the resulted approximate mineralogical composition is as shown in Table 2.

Calcination experiments

In the calcination experiments, the parameters that could be changed and, ought to be determined are temperature, duration of experiments, and particle size of ore. Therefore, the experiments were done in this work with the purpose of determining the optimum values of these parameters.

Two different set-ups were used during calcination experiments; one of them was Cahn 1000 electrobalance with a weight measurement sensitivity of ± 10 mg (sensitivity is dependent on the weight of the sample) and with a furnace that can be heated to maximum 1200 °C, while the other one was a thermal balance with a furnace

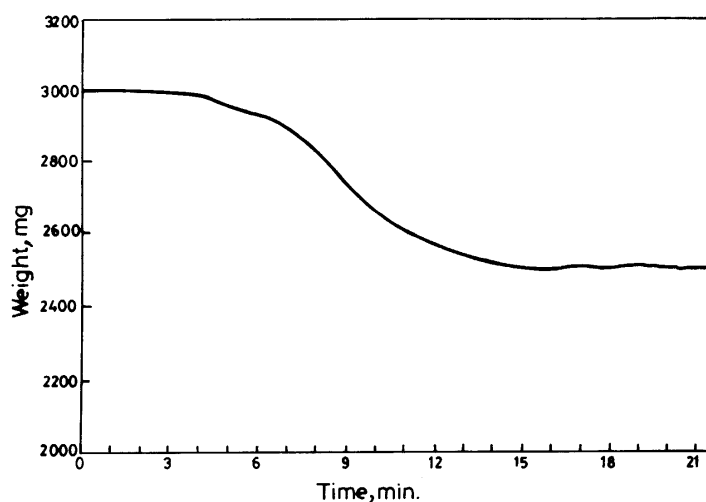


Fig. 2. Weight versus time plot, $T = 900$ °C, under argon

that can be heated to maximum 1500 °C and made in METU. The electrobalance used was a standard instrument with a flow-through tube hanging from top and argon as protective gas, so, since it was not very much different from thermal balance, its set-up was not given here. The thermal balance set-up is shown in Fig. 1.

Electrobalance measurements

Manganese ore samples of about 3 grams ground to -200 mesh were filled in alumina crucibles with 2 cm diameter and 3 cm length and weighed with an accuracy of ± 1 mg using a standard laboratory balance. Then, for each experiment one crucible was fixed to the end of a platinum wire with 50 cm length and lowered down to the hottest zone of the furnace. The wire was hanged from the other end to the electrobalance, alumina furnace tube was installed and gas flow connections were

done to make it gas-tight. Heating was started after purging the furnace tube with argon at a rate of 50 cc/min for about 5 minutes. Under lowered argon flow, the furnace reached the desired temperature in about 5 minutes. The weights were recorded immediately after the beginning of heating at intervals of 0.5 minutes. Since electrobalance was connected to a computer, recording of the weights was done automatically and then these values were used to plot computer graphs. An example for recorded weights is given in Table 3. The curve plotted using these values is shown in Fig. 2. The effect of temperature on total weight loss during calcination of Denizli-Tavas manganese ore under argon gas can be seen from Table 4 and Fig. 3.

Table 3. Weight losses as function of time in experiment No.1 as determined by electrobalance. Argon atmosphere, T= 900 °C

Time min	Weight mg	Time min	Weight mg	Time min	Weight mg	Time min	Weight mg
0	3003.5	5.5	2942.0	11	2602.1	16.5	2500.6
0.5	3003.6	6	2935.1	11.5	2581.1	17	2500.6
1	2999.6	6.5	2918.5	12	2564.1	17.5	2503.0
1.5	3000.6	7	2899.0	12.5	2550.4	18	2496.7
2	3000.6	7.5	2863.4	13	2537.7	18.5	2504.5
2.5	2999.1	8	2827.7	13.5	2523.0	19	2503.5
3	2997.6	8.5	2774.5	14	2512.3	19.5	2503.5
3.5	2996.7	9	2730.1	14.5	2499.1	20	2497.3
4	2993.7	9.5	2691.0	15	2502.5	20.5	2497.3
4.5	2972.3	10	2651.9	15.5	2498.6	21	2497.3
5	2959.1	10.5	2631.0	16	2495.2	21.5	2497.3

Initial weight: 3003.5 mg, final weight: 2497.3 mg, weight loss: 506.2 mg, loss%: 16.9.

Table 4. Total weight losses detected by electrobalance
Sample particle size –200 mesh

Experiment No.	Temperature °C	Total weight loss, mg	Total weight loss, %	Weight loss after 20 min, %
1	900	506.2	16.9	16.9
2	600	424.8	11.5	10.5
3	1000	831.1	17.8	17.8
4	400	230.0	5.05	4.45
5	850	760.6	16.71	16.71
6	300	124.0	2.79	2.77
7	700	629.4	14.16	13.26

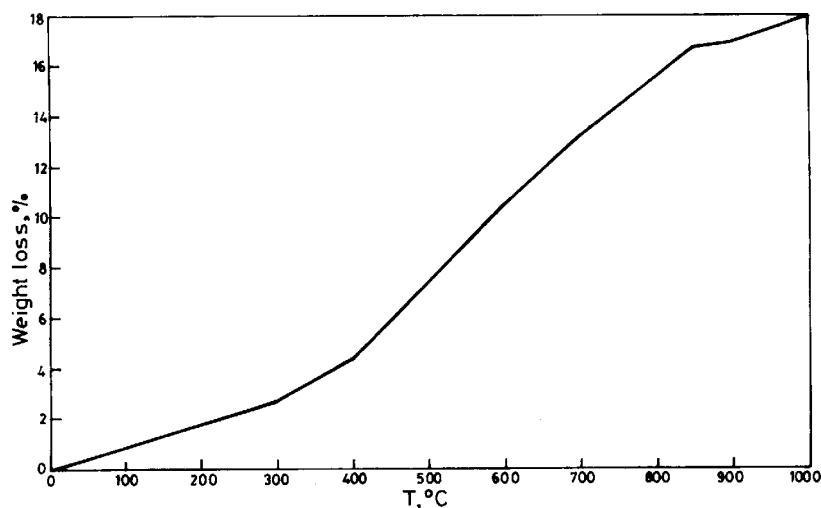


Fig. 3. The variation of weight loss in electrobalance with temperature for a fixed calcination time of 20 min

Thermal balance measurements

The calcination experiments in electrobalance did not exactly represent industrial conditions since it was necessary to use argon gas to protect sensitive parts of electrobalance and since calcination started before the temperature of the furnace was constant (it was difficult to hang the crucible containing the sample at a high temperature). Therefore, it was necessary to construct a new thermal balance set-up. The sample was suspended from top, as in electrobalance. The difference was that the sample crucible was held in a relatively cold upper region of the furnace during heating and lowered to the hot zone of it only when a steady working temperature was obtained. The weight measurement sensitivity of this thermal balance was about ± 1 mg.

Before starting the experiments the hot zone of the furnace was found by determining the temperature profile of it. For this purpose, the temperature of the furnace was set to 1000 °C by controller, a Pt–Pt 13% Rh thermocouple wire was lowered down the furnace tube and temperature measurements were done in intervals of 5 mm by moving thermocouple up and down. By this way, the length of the hot zone of the furnace and variation of temperature in this zone were found to be 4cm and ± 8 °C, respectively. Besides, the measured temperature of the hot zone of the furnace was compared with the temperature indicated by the controller and calibrated, taking 0 °C as reference.

In the experiments without any protective gas flow, the temperature of the hot zone of the furnace was initially set to the desired value, and then, 5–8 gram sample placed in an alumina crucible with dimensions 2 cm ϕ by 5 cm length, was lowered to this zone at the end of a platinum wire. This wire was hanged from the other end to the thermal balance.

The data in Table 5 and Fig. 4 are given as examples to the weights detected as function of time for a constant temperature of 900 °C. The final experimental results of thermal balance measurements are shown in Table 6. The effect of particle size of the ore on calcination behaviour can be also seen clearly from this table.

Table 5. Weights measured by thermal balance in experiment No.11, in air, $T = 900$ °C, particle size = -200 mesh

Time min	Weight mg	Time min	Weight mg
0	5084	11	4270
1	4988	12	4270
2	4782	13	4270
3	4608	14	4270
4	4438	15	4270
5	4361	16	4270
6	4320	17	4270
7	4266	18	4270
8	4270	19	4270
9	4270	20	4270
10	4270		

Empty crucible: 10272 mg, crucible + sample: 15356 mg, sample weight: 5084 mg, final weight: 4270 mg, weight loss: 814 mg, loss, %: 16.01.

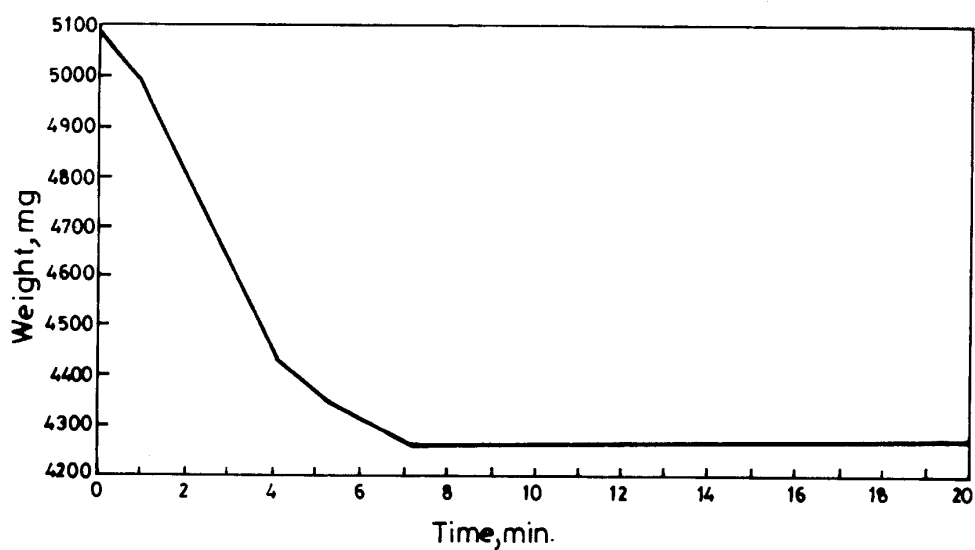


Fig. 4. Weight versus time curve for experiment No.11 done by thermal balance, in air, $T = 900$ °C

Table 6. Total weight losses in experiments done by thermal balance

Experiment No.	Temp. °C	Particle size mesh	Tot. weight loss, mg	Tot. weight loss, %	Const. weight time, min
8	700	-200	669	13.37	28
9	800	-1 mm	1179	15.89	55
10	800	-20 +28	847	15.52	42
11	900	-200	814	16.01	8
12	900	-20 +28	905	15.06	9
13	900	-1 mm	1247	15.99	14

RESULTS AND DISCUSSION

The calcination experiments carried out by means of electrobalance under an inert argon gas and using very finely ground sample showed that at the temperature range of 900–1000 °C the calcination was complete in 15 to 20 minutes, with H₂O and CO₂ in the structure being expelled. Under these conditions, complete calcination of the ore resulted in an average weight loss of 16.5%. Complete calcination could be also realized below 900 °C, e.g. at 850 °C. However, in such a case it would take longer time, about one hour for completion of calcination reactions. The effect of particle size was not determined by using the electrobalance.

The results of calcination experiments done by thermal balance and given in Table 6 showed that for complete calcination of Denizli-Tavas manganese ore ground to 74 microns particle size a time of 15 minutes was enough at a temperature of 900 °C. The weight loss under these conditions was, on the average, 15.5%. The calcination time was very much dependent on temperature; at a definite particle size, this time decreased with increasing temperature. The minimum temperature necessary for completion of calcination in an industrially suitable time, was 700 °C. At this temperature, depending on the particle size, the time for complete calcination varied from 20 minutes to one hour. Therefore, it appeared that the variation in particle size was more effective at relatively lower temperatures. For example at 800 °C, complete calcination of a very finely ground (about 74 microns) ore took 18 minutes, while this duration was about 60 minutes for an ore sample with a particle size of about 1 mm. This means that the complete calcination time increased by a factor of 3. On the other hand, for a temperature of 900 °C, complete calcination of very fine ore took about 9 minutes while it took 15 minutes for an ore sample with about 1mm particle size; the increase in complete calcination time was only by a factor of 1.5.

The experimental results also showed that the total weight loss readings done under argon using electrobalance and thermal balance differed by about 1% (absolute value). There may be two reasons for this behaviour. Firstly, the sample used in thermal balance may oxidize towards the end of the experiments, resulting in some

increase in weight. Secondly, the mechanically held water in the sample may evaporate while it is kept in the upper part of furnace as it is heated to the working temperature. As can be seen in Table 1, the analysis of dry sample for ignition loss gave a value of 15.1% and this seemed to support the second possibility. If the weight loss after calcination at 900 °C was taken as about 15.5%, the manganese content of ore, which was 30.34% (Table 1) originally, would increase to about 36%.

X-ray diffraction analysis of samples calcined at various temperatures showed that below 950 °C manganese oxide was present in the calcine as Mn_3O_4 whereas above this temperature as Mn_2O_3 . Therefore, the temperature of calcination could be adjusted such that the form of manganese oxide in the calcine would be suitable to the ferro-manganese production process which might follow.

CONCLUSIONS

1. To predict the behaviour of Denizli-Tavas manganese ore during calcination, mineralogy of it was studied and manganese carbonate (rhodochrosite) and manganese hydroxide(manganite) were found to be most abundant. Iron in the ore was in the form of various minerals of iron oxides. The DTA and TGA analyses of samples showed that during heating manganite decomposes releasing H_2O and rhodochrosite, giving off CO_2 .

2. The minimum temperature necessary for calcination of this ore was found to be 700 °C. However, at this temperature the complete calcination time varied between 20 minutes and 1 hour, depending on the particle size of the ore. Under industrial conditions this time might be as long as 2 hours. Therefore, as a result of this work, it was proposed to carry out calcination at 900 °C, and the calcination time (with a good stirring) should be minimum 1 hour, and particle size of ore should be about 1 mm. In that case, the manganese content of ore which was about 31%, would increase to above 35% and calcine would be more suitable for reduction smelting, as far as charge composition was concerned. In addition, it was determined that below a calcination temperature of 950 °C the manganese oxide in the calcine was present as Mn_3O_4 , whereas above this temperature as Mn_2O_3 , which might effect the subsequent carbothermic reduction process.

3. Under the optimum conditions given above, an industrial pilot test could be run using a rotary furnace fired with natural gas. Similar tests could be also done under a gaseous atmosphere with composition similar to the ferro-manganese electric arc furnace exit gases, which would act both as fuel and carrier of sensible heat. The particle size of ore could be around 1 mm.

REFERENCES

- BRANDSTATTER H.G., ITZKOVITCH I.J., 1981, *A new approach for making ferro-alloys*, Canadian Metallurgical Quarterly, 19, 409–47.
- EMEKSİZ F., SEVİNÇ N., 1993, *Production of high carbon ferro-manganese from Denizli-Tavas manganese ores*, Proceed. 7th International Metallurgy and Materials Congress, Ankara, Turkey, May 1993, UCTEA Chamber of Metallurgical Engineers, Vol. 1, 311–322.
- HANSEN J.S., TRESS J.E., NAFZİGER R.H., 1993, *Carbothermic reduction of U.S. ferruginous manganese resources*, Journal of Metals, 4, 59–63.
- İMER T., KALFAOĞLU F., SEVİNÇ N., GEVECİ A., 1997, *Production of high carbon ferro-manganese from Denizli-Tavas manganese ore by smelting*, Proceed. 9th International Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, Turkey, June 1997, UCTEA Chamber of Metallurgical Engineers, Vol.1, 23–28.
- ROSENQVIST T., 1974, *Principles of Extractive Metallurgy*, McGraw-Hill.

Geveci A., Keçeli H., Topkaya Y., Sevinç N., Prażenie rudy manganowej z regionu Denizli -Tavas w Turcji, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 203–213 (w jęz. angielskim)

Produkcja stali i duże zapotrzebowanie na żelazo-mangan przez turecki przemysł żelaza i stali rośnie każdego roku. Turcja posiada kilka dużych złóż manganu, w tym złożo Denizli-Tavas. To węglanowe złożo rudne ma względnie niską zawartość manganu, która wynosi około 31%. Celem tej pracy było prażenie rudy dla podwyższenia zawartości manganu i uczynienia jej bardziej podatną na karbotermiczną redukcję w piecach produkujących żelazo-mangan. Badano takie główne parametry procesu jak temperaturę i czas prażenia w powiązaniu ze składem ziarnowym rudy. Stwierdzono, że temperatura wynosząca 700 °C była wystarczająca do wyprażenia rudy rozdrobnionej do –74 mikrony, ale ruda o uziarnieniu około 1 mm wymagała temperatury 900 °C i czasu prażenia 1 godziny. W tych warunkach straty prażenia wynosiły 15.5%, a zawartość manganu wzrastała do 36%.

Lidia BURZYŃSKA*, Piotr ŻABIŃSKI*, Andrzej KOWAL**

ZASTOSOWANIE MIKROSKOPII AFM W ANALIZIE TOPOGRAFII POWIERZCHNI PODCZAS ANODOWEGO ROZTWARZANIA SIARCZKU MIEDZI (I)

Elektrolityczne roztwarzanie anod z siarczku miedzi (I) (Cu_2S) prowadzi do zmian składu fazowego warstw powierzchniowych elektrody. W trakcie przebiegu reakcji na anodzie pojawia się siarczek miedzi (II) (CuS) a następnie siarka elementarna. Roztworzenie Cu_2S i CuS biegnie przy innych parametrach elektrolizy. Zmiany składu fazowego powodują zmiany wyglądu powierzchni elektrody. Zmiany te badano w zależności od stosowanej anodowej gęstości prądowej stosując mikroskop AFM. Stwierdzono, że stopień rozwinięcia powierzchni charakteryzowany przez jej szorstkość zmniejsza się wraz z obniżaniem anodowej gęstości prądowej. Dla tego heterogenicznego w obrębie fazy stałej układu spowodowane jest to prawdopodobnie różnicami szybkości biegu równoległych reakcji anodowego roztwarzania Cu_2S i CuS w zależności od stosowanej anodowej gęstości prądu. Przy niskich gęstościach prądu szybkości roztwarzania obu siarczków są porównywalne. W wyniku stosowania wysokich gęstości prądu następuje zatrzymanie biegu reakcji w momencie pojawienia się na powierzchni warstewki CuS . Bardzo niska szybkość jej roztwarzania w tych warunkach powoduje skok potencjału elektrody.

WSTĘP

Elektrolityczne otrzymywanie niklu bezpośrednio z siarczków od wielu lat jest stosowane na skalę przemysłową (Renzoni i in., 1958; Spence i in., 1964; Goble i in., 1986). Prowadzone są badania nad przeniesieniem tego procesu do elektrorafinacji miedzi, to znaczy prowadzenie elektrolizy z zastosowaniem anod siarczkowych.

Pomysł elektrolitycznego roztwarzania siarczków metali zaproponował Marchese (1882). W trakcie elektrolizy jon metalu przechodzi do roztworu a siarka siarczkowa utlenia się do siarki elementarnej i pozostaje na anodzie w postaci szlamu. Badania jednak wykazały, że siarczek miedziawy, półprodukt pirometalurgicznej obróbki minerałów miedzionośnych, nie roztwarza się anodowo bezpośrednio do siarki elementarnej i jonów miedzi jak zakładał Marchese. Brennet i in., (1974) stwierdzili, że roztwarzanie Cu_2S biegnie przez szereg faz stopniowo zubożanych w miedź. Po

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

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

roztworzeniu około 50% masy miedzi z warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych całą powierzchnię elektrody pokrywa warstewka kowelinu (CuS) (Mao i in., 1983). Jego roztwarzanie biegnie przy innych parametrach elektrolizy. Hipoteza taka wynika pośrednio z pracy Mao i in. Roztwarzali oni anody proszkowe z siarczku miedzi (I). W ich układzie pomiarowym anody były zawieszane pionowo. Aby zapobiec przemieszczaniu się proszku zastosowali diafragmę z materiału włókienniczego. Autorzy ci w badaniach stosowali duże naważki (ok. 500 g) proszku. Gęstości prądowe przeliczali na powierzchnię diafragmy. Pracowali oni przy anodowych gęstościach prądu około 400 A/m^2 . Rzeczywista gęstość prądu ze względu na masę i rozwinięcie powierzchni próbki była nieporównywalnie mniejsza. Uzyskiwali wówczas około 87% miedzi roztworzonej z materiału anody. Uzyskanie takiego wyniku byłoby niemożliwe gdyby faza CuS nie roztwarzała się, była pasywną. Roztwarzanie CuS przy wysokich anodowych gęstościach prądu powoduje szybki skok potencjału w kierunku wartości elektrododatnich. Wystąpienie skoku potencjału jest w literaturze przypisywane niskiej szybkości jego roztwarzania. Teorie wyjaśniające przyczyny wolnego roztwarzania CuS zakładają jego odmienną budowę krystaliczną (Crundwell, 1988), powstanie cienkiej warstewki tlenkowej (Hillrichs i in., 1983) lub blokowanie powierzchni reakcji przez siarkę elementarną (Ghali i in., 1982). Hipoteza o blokowaniu powierzchni reakcji przez warstewkę tlenkową wydaje się bardzo mało prawdopodobna, gdyż tlenki miedzi są dobrze roztwarzalne w elektrolitach stosowanych w elektrorefinacji miedzi.

Prezentowana praca opisuje wyniki badań zmian struktury powierzchni elektrody siarczkowej roztwarzanej prądem o różnej anodowej gęstości w stałej temperaturze $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

METODYKA POMIARÓW

Siarczek miedziawy syntetyzowano przez prażenie proszku miedzi i siarki elementarnej cz.d.a. w tyglu grafitowym. Proszek miedzi i siarkę zmieszano z 25% nadmiarem siarki w stosunku do stechiometrii siarczku (Cu_2S). Tak sporządzoną mieszaninę wprowadzano porcjami do tygla nagrzanego do $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Następową syntezą i topieniem siarczku. Następnie tygiel schładzano w atmosferze azotu. Uzyskany wlewek oczyszczano od zgarów i cięto mechanicznie. W celu uniknięcia deformacji powierzchni siarczku związanej z ich mechaniczną obróbką sporządzano przełomy próbek. Tak przygotowane próbki roztwarzano anodowo. Wykonano dyfrakcyjną analizę rentgenowską siarczku. Uzyskany materiał nie był jednorodny. Stwierdzono obecność dwóch faz: Cu_2S i $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$.

Elektrolit o składzie 30 g/l Cu^{2+} i $150 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ sporządzono z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., stężonego H_2SO_4 cz.d.a. i wody destylowanej. Anodę umieszczono pionowo, równoległe pomiędzy dwiema katodami z cienkiej blachy miedzianej w naczyniu szklanym zawierającym $0,5 \text{ dm}^3$ elektrolitu. Odległości pomiędzy anodą i katodami wynosiły po 30mm. Katody były jednostronnie izolowane. Sumaryczna powierzchnia

czynna katod była równa powierzchni anody. Mieszanie realizowano przez przepompowywanie elektrolitu przy użyciu pompy perystaltycznej. Zastosowana szybkość przepływu (9 l/godz.) zapewniała osiemnastokrotną wymianę elektrolitu w ciągu 1 godziny. Do pomiaru potencjału anody w układzie wprowadzono kapilarę Ługina. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Różnicę potencjałów anody i elektrody odniesienia mierzono przy użyciu miliwoltomierza cyfrowego połączonego z rejestratorem (drukarką). Kulometr miedziowy był połączony szeregowo z układem pomiarowym w celu określenia wielkości ładunku, który przepłynął przez układ. Elektrolizy prowadzono w temperaturze 60 °C przy różnych anodowych gęstościach prądu. Anodowe gęstości prądu liczono względem geometrycznej powierzchni próbki. Temperaturę utrzymywano za pomocą termostatu z dokładnością do $\pm 0,2$ °C. Po wystąpieniu skoku potencjału elektrolizę przerywano. Anody wyciągano z elektrolitu, przemywano wodą destylowaną i pozostawiano do wyschnięcia.

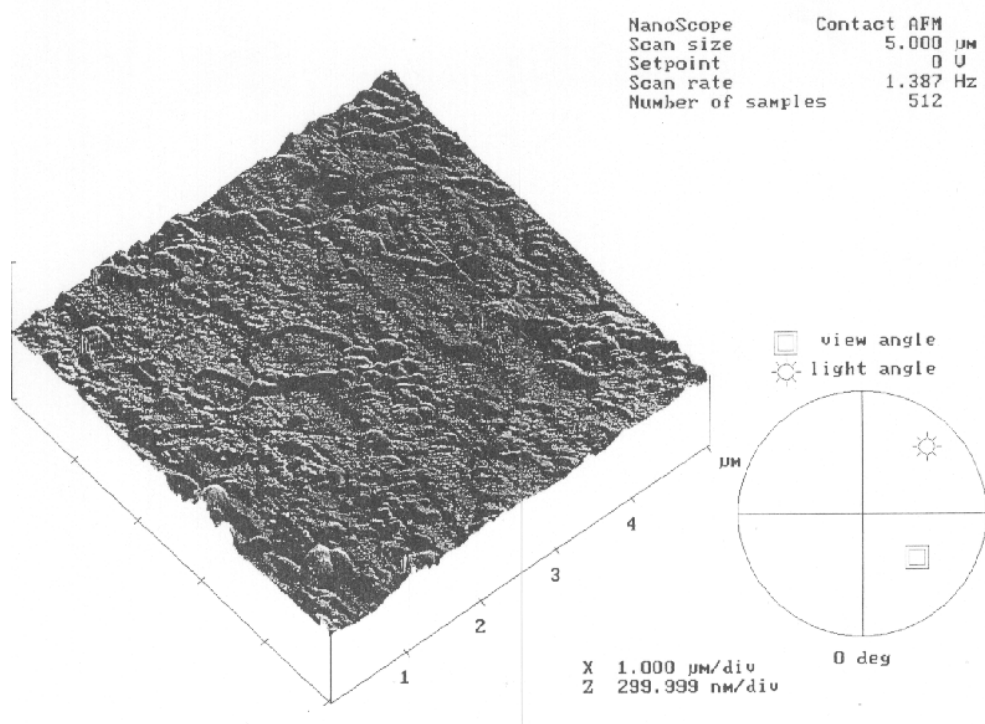
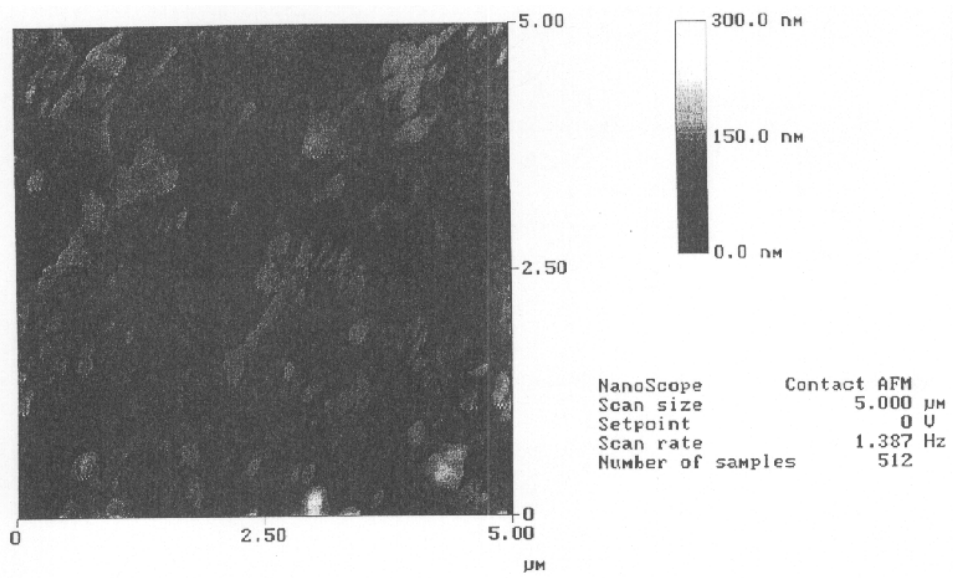
Zmiany topografii powierzchni w zależności od anodowej gęstości prądowej badano za pomocą mikroskopu AFM (atomic force microscope) (Bonnell, 1993, Sarid, 1994) Nanoscope E firmy Digital Instruments Inc. Do pomiarów stosowano tip (końcówkę) Si_3N_4 o stałej siłowej 0,12 N/m. Mikroskopia AFM jest jedyną dotychczas znaną techniką, która pozwala odwzorować topografię powierzchni próbki (mikroskop mierzy trzy składowe punktu pomiarowego w przestrzeni x , y i z). Zastosowanie tej techniki umożliwia też w sposób automatyczny liczenie szorstkości powierzchni charakteryzowanej przez wielkość RMS. Ponieważ obraz próbki zapisany jest cyfrowo, umożliwia to łatwe wyznaczanie wielkości ziaren, odległości i przekrojów poprzecznych pomiędzy dowolnymi punktami na obrazie. Nadaje się w związku z tym w szczególności do analizy próbek o zmiennym uziarnieniu i topografii (geologia i mineralogia).

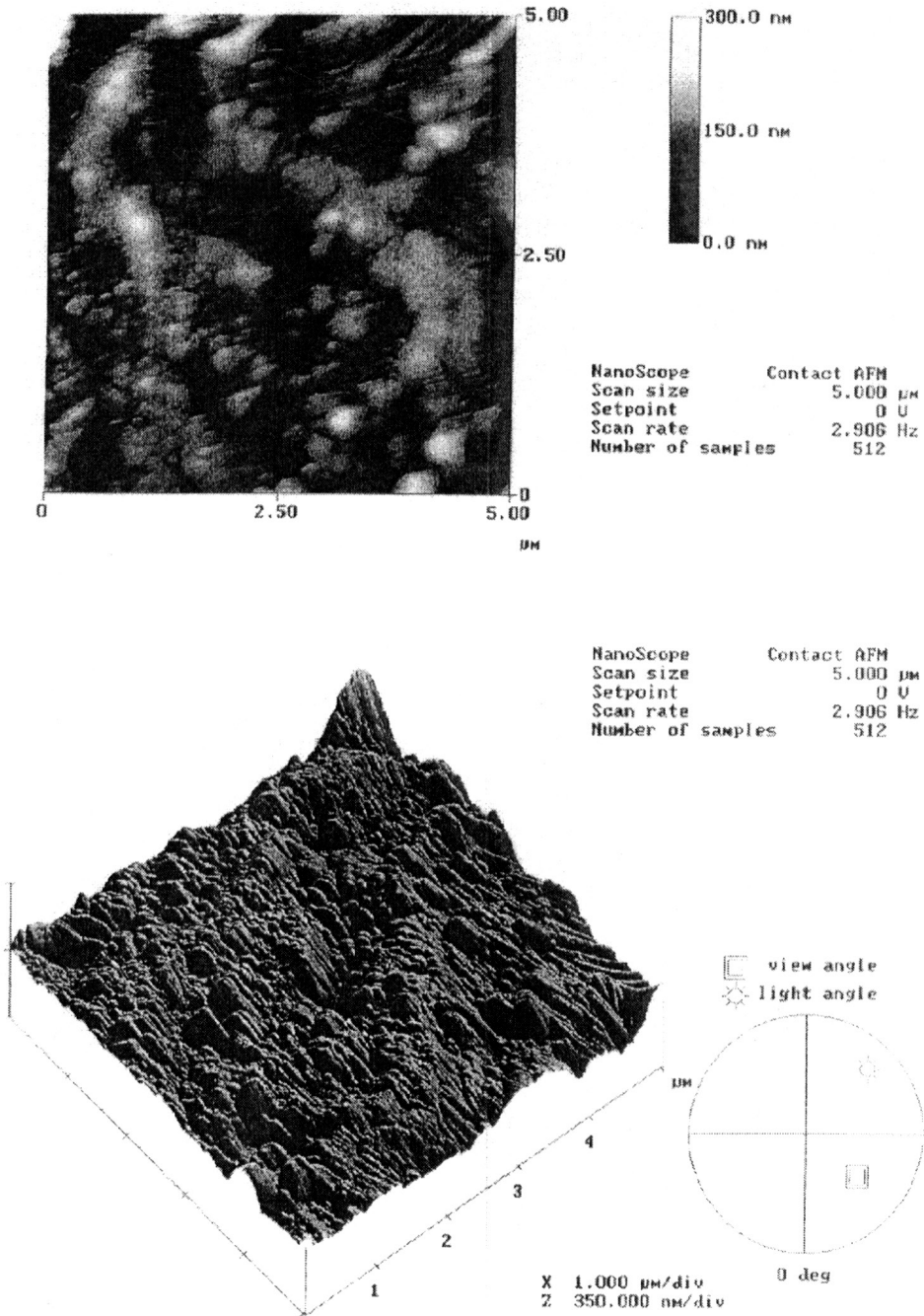
WYNIKI

Na rysunkach 1–4 przedstawiono topografię powierzchni przełomów próbek siarczku miedziawego. Rysunek 1 dotyczy powierzchni litego Cu_2S przed elektrolitycznym roztwarzaniem. Rysunki 2–4 dotyczą powierzchni siarczku po roztwarzaniu ich prądem o anodowych gęstościach odpowiednio 100, 300 i 500 A/m².

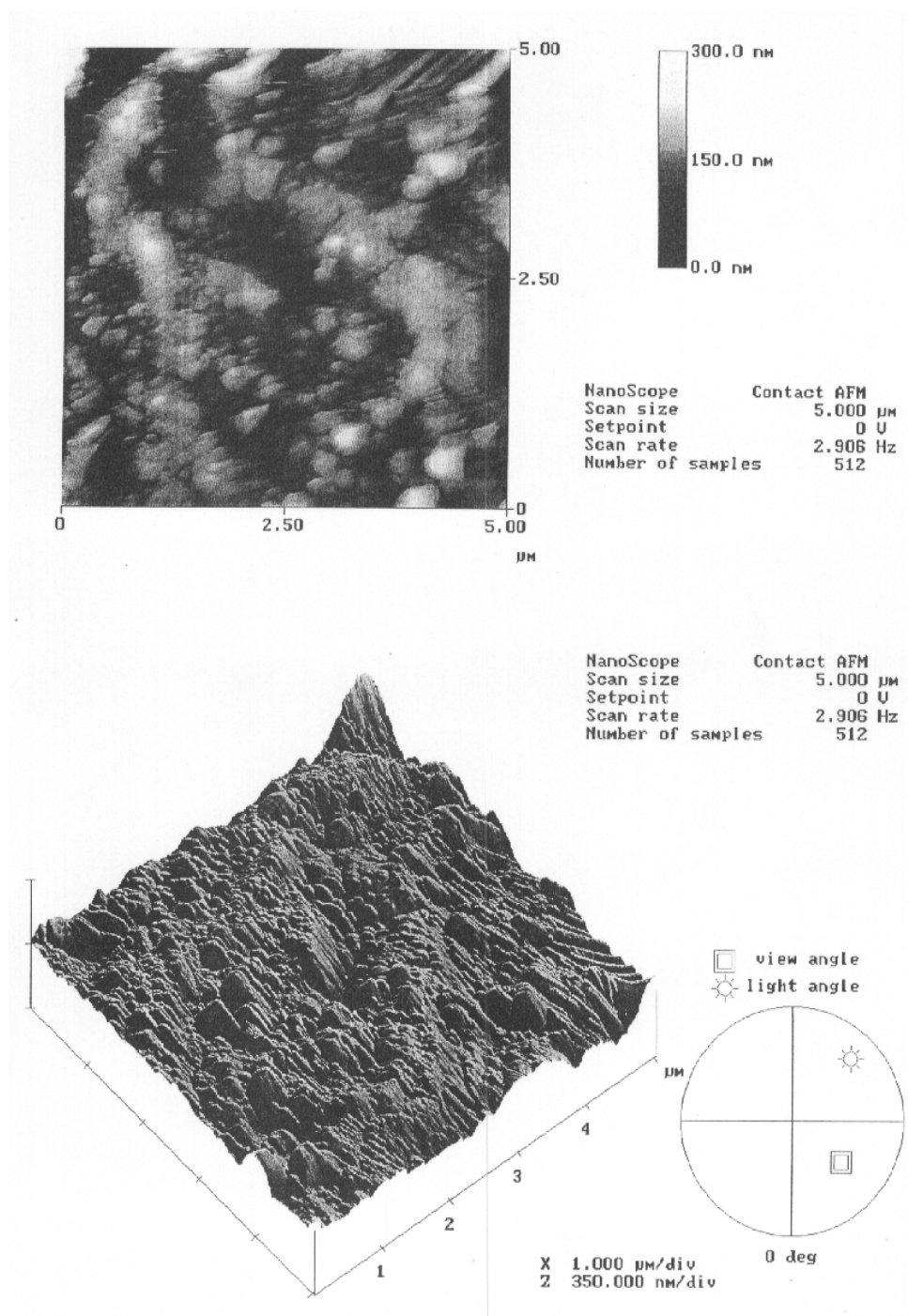
Jak widać z rysunków roztwarzanie prowadzi do zmiany topografii powierzchni siarczku. Podwyższenie anodowej gęstości prądowej powoduje wyraźne rozwinięcie powierzchni. W miarę obniżania anodowej gęstości prądu powierzchnia staje się gładzsza.

Stopień rozwinięcia powierzchni można scharakteryzować przez szorstkość czyli odchylenie standartowe σ wartości średniej wertykalnych współrzędnych punktów pomiarowych. Definiowana jest ona wzorem (DeRose i in., 1991):

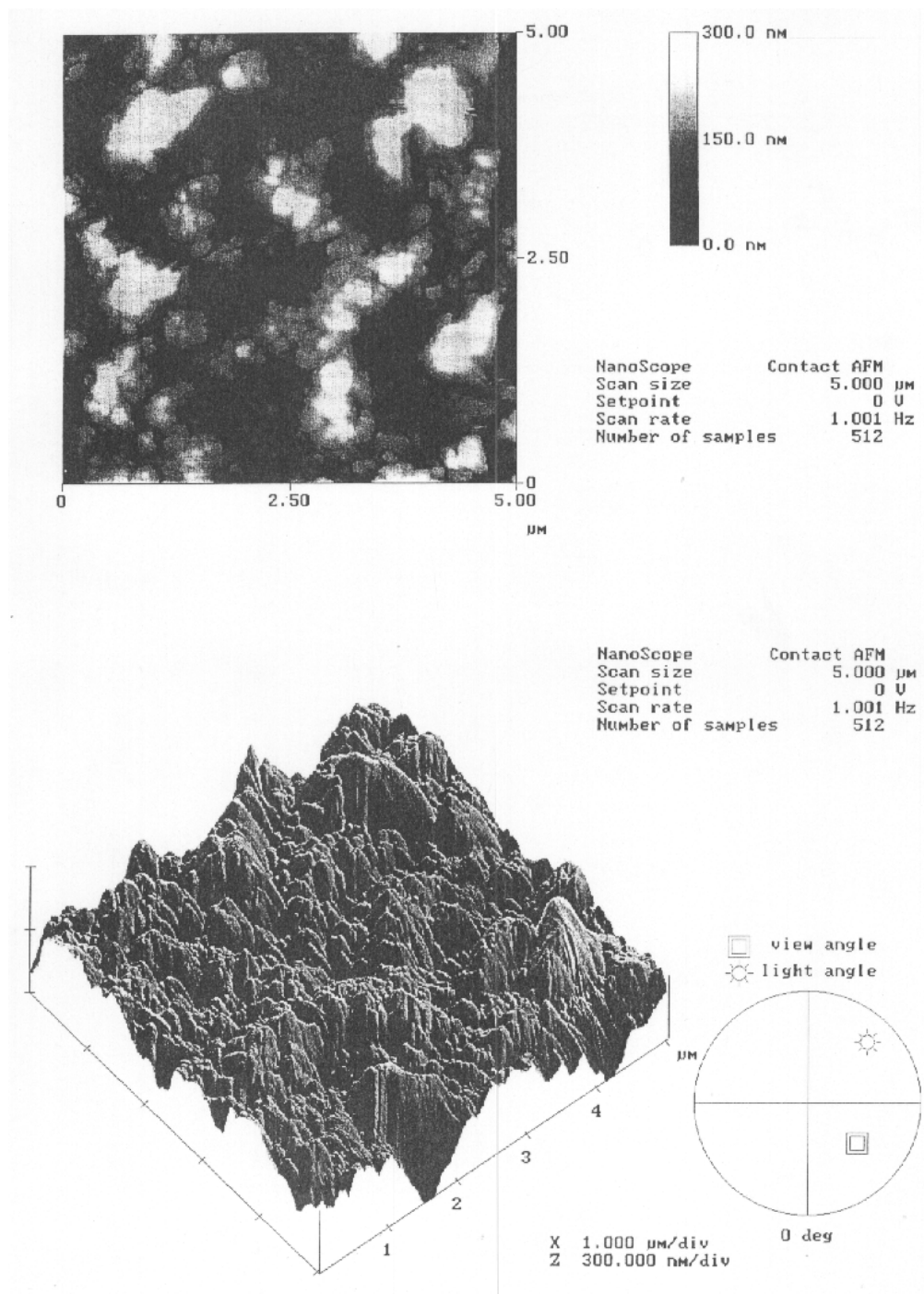




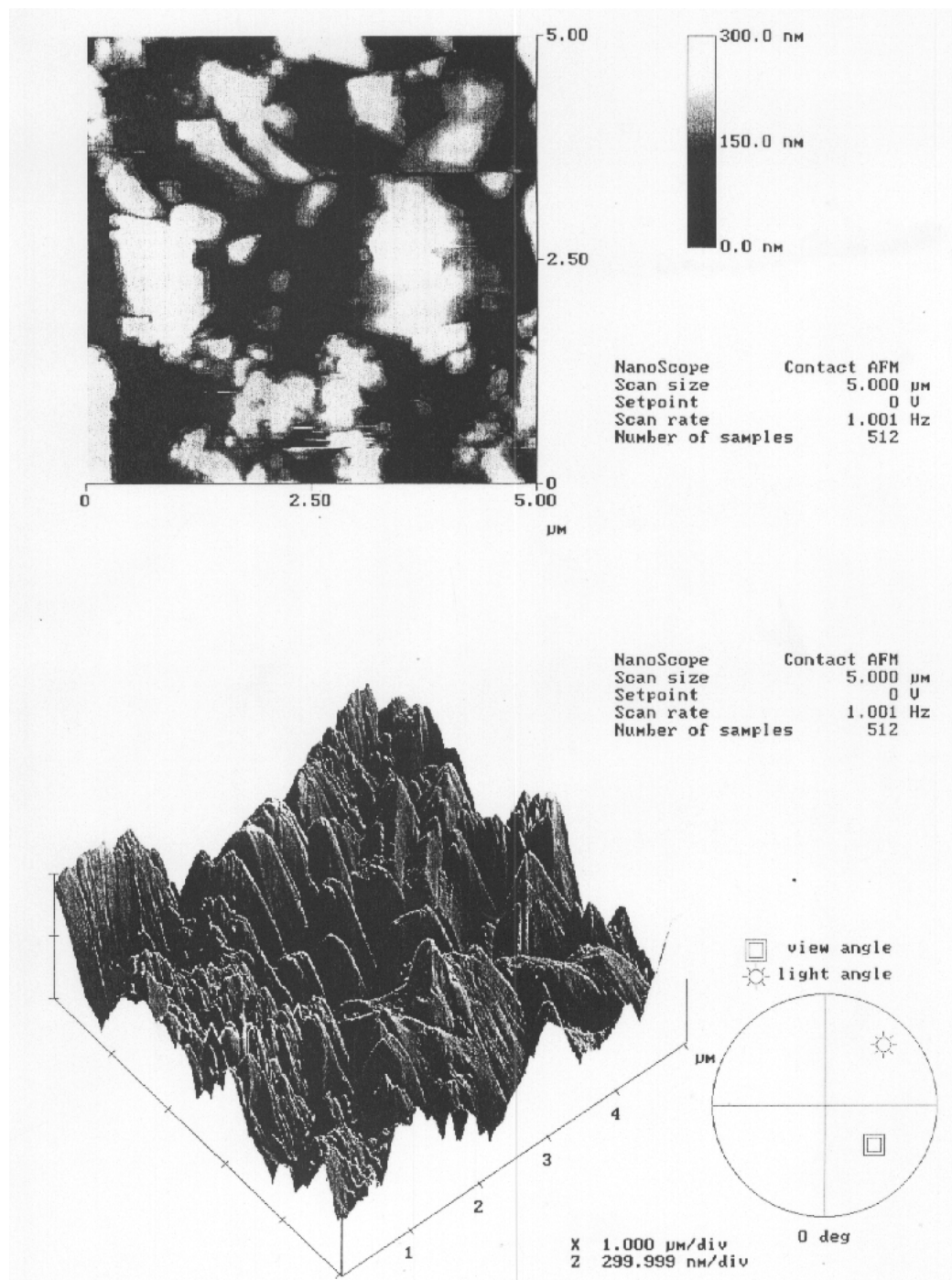
Rys. 2. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczeniu anodowym, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329,0 \text{ C}$
 Fig. 2. The surface of Cu_2S after anodic dissolution, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329.0 \text{ C}$



Rys. 2. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczaniu anodowym, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329,0 \text{ C}$
 Fig. 2. The surface of Cu_2S after anodic dissolution, $i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 1329.0 \text{ C}$



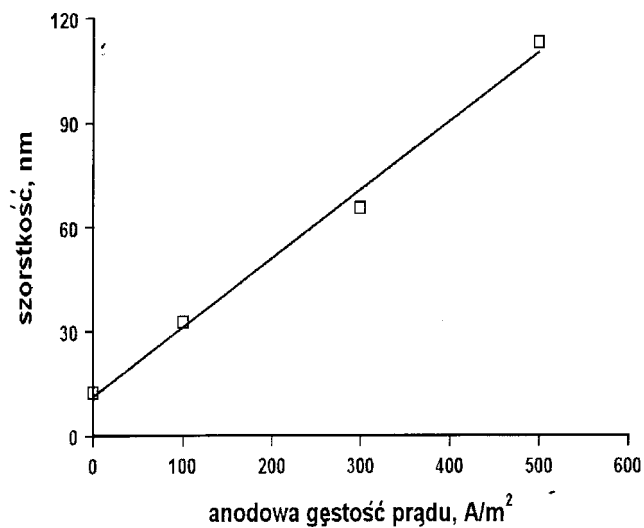
Rys. 3. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczeniu anodowym, $i = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 591,0 \text{ C}$
 Fig. 3. The surface of Cu_2S after anodic dissolution $i = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 591.0 \text{ C}$



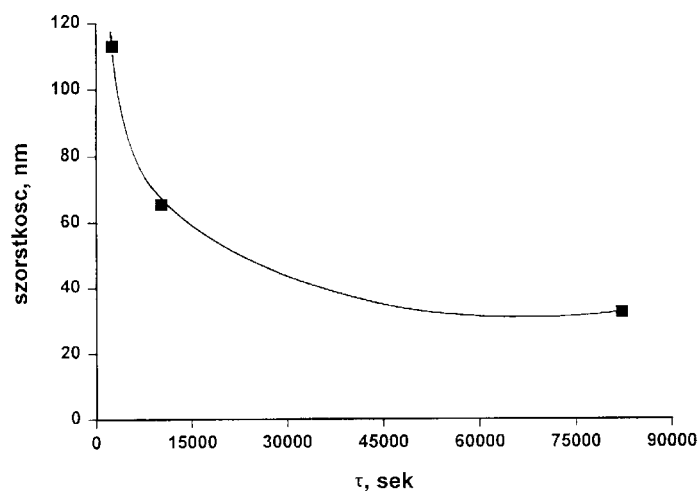
Rys. 4. Powierzchnia Cu_2S po rozpuszczeniu anodowym, $i = 500 \text{ A/m}^2$, $Q = 183,6 \text{ C}$
 Fig. 4. The surface of Cu_2S after anodic dissolution $i = 500 \text{ A/m}^2$, $Q = 183.6 \text{ C}$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_i (z_i - \bar{z})^2 \right]} \quad (1)$$

gdzie: N – liczba punktów pomiarowych (262 144 w każdym pomiarze), z_i – wertykalna współrzędna punktu pomiarowego, \bar{z} – wartość średnia.



Rys. 5. Zależność szorstkości powierzchni Cu₂S od gęstości prądu anodowego
Fig. 5. The dependence of Cu₂S surface roughness on anodic current density



Rys. 6. Zależność szorstkości powierzchni Cu₂S od czasu przejścia
Fig. 6. The dependence of Cu₂S surface roughness from transition time

Na rysunku 5 pokazano wykres zależności szorstkości powierzchni siarczku od stosowanej anodowej gęstości prądu. Jest to zależność prostoliniowa.

Etienne (1970) do opisu zależności czasu pasywacji od stosowanej anodowej gęstości prądu zastosował równanie obowiązujące w chronopotencjometrii. Zgodnie z tym równaniem dla danego elektrolitu w danej temperaturze wyrażenie $i^2\tau$ (i – anodowa gęstość prądu, τ – czas przejścia, to znaczy czas do wystąpienia pasywacji) przyjmuje wartości stałe. Równanie to jest spełnione w tym przypadku ($i^2\tau = 7,79 \text{ A}^{-2}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{sec}$). Na rysunku 6 pokazano wykres zależności szorstkości powierzchni siarczku od czasu przejścia τ . Wydaje się jednak, że szorstkość jest lepiej charakteryzowana przez anodową gęstość prądu.

DYSKUSJA

Elektrolityczne roztwarzanie próbek siarczku miedziawego prowadzi zarówno do zmian składu fazowego jak i zmian topografii powierzchni. Stopień rozwinięcia powierzchni, charakteryzowany przez szorstkość wzrasta wraz z podwyższaniem anodowej gęstości prądu. Byłby to wniosek oczywisty w przypadku roztwarzania układów jednofazowych, jednoskładnikowych.

Wydaje się, że w badanym wielofazowym układzie powstawanie nierówności na powierzchni siarczku podczas roztwarzania prądem o wysokiej anodowej gęstości związane jest ze składem fazowym powierzchni próbki. Na powierzchni wyjściowej o zróżnicowanym składzie fazowym (Cu_2S i $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) w procesie wymuszonym prądowo w wyniku przechodzenia jonów Cu^{2+} do roztworu tworzą się kolejno fazy pośrednie stopniowo zubożane w miedź. Ich roztwarzanie biegnie z wysokimi, porównywalnymi szybkościami. Po roztworzeniu 50% masy miedzi na anodzie pojawia się siarczek miedziowy (CuS) o odmiennych właściwościach. Przy wysokich anodowych gęstościach prądu jego roztwarzanie z warstwy powierzchniowej jest bardzo wolne, czego efektem jest skok potencjału elektrody w kierunku wartości elektrododatnich. W zależności od składu fazowego powierzchni następuje zróżnicowanie czasu pojawienia się CuS . Szybka przemiana fazowa z Cu_2S do CuS w przypadku stosowania prądu o wysokich anodowych gęstościach powoduje zablokowanie roztwarzania siarczku miedziawego z głębszych warstw przypowierzchniowych elektrody. Efektem tego jest silne rozwinięcie powierzchni.

Rezultatem obniżenia anodowej gęstości prądu jest wolniejsze roztwarzanie siarczku miedzi (I). Roztwarzanie wtedy biegnie równomiernie na całej powierzchni anody i jednocześnie przemiany fazowe następują na większej głębokości. Wydaje się, że stosowanie niskich anodowych gęstości prądu powoduje równoległy, niezależny bieg reakcji anodowego roztwarzania Cu_2S i CuS powstałego w wyniku roztwarzania Cu_2S . Szybkości roztwarzania obu siarczków są wtedy do siebie zbliżone. W efekcie tego następuje równomierny transport jonów miedzi z całej powierzchni czynnej elektrody. Stąd obserwowana jest niska szorstkość powierzchni.

Zmiany szorstkości powierzchni elektrody w czasie roztwarzania można tłumaczyć za pomocą nadpotencjałów reakcji anodowych. Roztwarzaniu CuS towarzyszy znacznie wyższy nadpotencjał niż w przypadku Cu₂S. Stąd jeśli CuS stanowi fazę dominującą musi wystąpić skok potencjału. Przeciwdziałać można temu przez utrzymywanie niskiej anodowej gęstości prądu. Powinno to pozwalać na zachowanie niskiego potencjału anody przez odpowiednio długi czas i roztworzenie w tych warunkach prawie całej miedzi zawartej w materiale próbki.

Model graficzny ilustrujący roztwarzanie siarczku miedzi (I) został przedstawiony w pracy McKaya i Petersa (1991).

WNIOSKI KOŃCOWE

Elektrolityczne roztwarzanie anod siarczkowych prowadzi do zmian topografii powierzchni anody. Podczas roztwarzania następuje zmniejszanie objętości molowej kolejno pojawiających się faz pośrednich (z 27,4 cm³ dla Cu₂S do 20,4 cm³ dla CuS). Prowadzi to do pęknięcia materiału anody, pojawienia się porów. Wynikiem tego jest rozwinięcie powierzchni czynnej elektrody. Stopień rozwinięcia powierzchni jest charakteryzowany przez jej szorstkość. Wraz z obniżeniem anodowej gęstości prądu szorstkość powierzchni elektrody maleje.

Wydaje się, że stosowanie wysokich anodowych gęstości prądu powoduje zatrzymanie roztwarzania Cu₂S w momencie pojawienia się warstewki CuS na powierzchni elektrody w związku z wysokim nadpotencjałem towarzyszącym roztwarzaniu kowelinu. Obniżenie anodowej gęstości prądu prowadzi do równoległego biegu reakcji roztwarzania Cu₂S oraz CuS.

Praca została zrealizowana w ramach grantu Polskiego Komitetu Badań Naukowych nr T08B 025 14.

LITERATURA

- BONNELL D. A., 1993, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Theory, techniques and applications*, New York, VCH Publishers, Inc.
- BRENNET P., JAFFERALI S., VANSEVEREN J., VERECKEN J., WINARD R., 1974, *Study of the mechanism of anodic dissolution of Cu₂S*, Met. Trans., 5, 127.
- CRUNDWELL F. K., 1988, *The influence of the electronic structure of the solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals*, Hydrometallurgy, 21.
- DEROSE J. A., THUNDAT T., NAGAHARA L.A., LINDSAY S. M., 1991, *Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces*, Surface Science 256, 102.
- ETIENNE A., 1970, Thesis, The University of British Columbia.
- GHALI E., DANDAPANI B., LEWENSTAM A., 1982, *Electrodissolution of synthetic covellite in hydrochloric acid*, J. Applied Electrochem., 12.
- GOBLE M. L., CHAPMAN J. A., 1986, *Electrolytic nickel production in the Thompson Refinery*, Proceedings of the CIM 25 th Annual Conference of Metallurgists, Toronto, Canada.

- HILLRICHS E., BERTRAM R., 1983, *Anodic dissolution of copper sulphides in sulphuric acid solution I. The anodic dissolution of $Cu_{2x}S$* . Hydrometallurgy, 11, 181.
- MCKAY D. J., PETERS E., 1991, *The electrorefining of copper-rich mattes using particulate anodes*, Proceedings of Coper 91 – Cobre 91, 631.
- MAO M H., PETERS E., 1983, *Direct electrorefining of cuprous sulphide – based particulate anodes*, Can. Met. Q., 22, 437.
- MARCHESE E., 1882, Patent niemiecki, 22, 429.
- RENZONI L. S., MCQUIRE R. C., BARKER W.V., 1958, *Direct electrorefining of nickel mater.*, J. Metals., 10, 414.
- SARID D., 1994, *Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces*, New York, Oxford University Press.
- SPENCE W. W., COOK W. R., 1964, *The Thompson Refinery*, Can. Inst. Min. Metal., 67, 257.

Burzyńska L., Żabiński P., Kowal A., Application of AFM microscopy for surface topography analysis of copper (I) sulfide during anodic dissolution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32, 215–225 (in Polish)

Electrolytic dissolution of anodes that are made of copper (I) sulfide (Cu_2S) let to create phase changes on the surface of electrode. During reactions on the anode, there appear copper (II) sulfide (CuS) and after that elemental sulfur. Reactions of Cu_2S and CuS dissolution run under different electrolysis conditions. The phase changes create modifications in the shape of electrode surface. The changes were studied as a function of anodic current density by AFM microscope. We found that the surface spread degree characterized by roughness was lowered with decreasing anodic current density. In this heterogenic system, probably it was the result of different velocities of parallel and independent reactions of anodic dissolution Cu_2S and CuS at various anodic current density. At low current density, both sulfides were dissolved with comparable velocity. The application of high current density causes the reaction to stop at the moment of CuS layer appearance. A very low velocity of CuS dissolution causes a jump of the electrode potential under these conditions.

Douglas W. FUERSTENAU^{*}, Abdel-Zaher M. ABOUZEID^{**}

THE PERFORMANCE OF THE HIGH PRESSURE ROLL MILL: EFFECT OF FEED MOISTURE

The high pressure roll mill, HPRM, a newly invented size reduction equipment, has been recently added to the list of comminution machines and is classified as a highly efficient equipment. Although the HPRM is now already being operated in several full-scale size reduction plants, it has not yet been fully characterized. This is because the performance of the equipment is affected by numerous parameters that have to be investigated and optimized. The present paper is concerned with the effect of one of the important parameters, that is the feed moisture, on the HPRM performance. A dolomite feed of –8 mesh size distribution was used at different moisture levels, up to 10%, to demonstrate the effect of feed moisture on the product characteristics, and the mill operating and design parameters such as the applied load, specific energy, roller speed, and rollers gap. It was found that the feed moisture has a definite effect on both the product characteristics and the mill operating and design variables at different set load levels. It was also found that the operating parameters of the mill are interrelated in a well defined combination, and differences in the size distribution parameters of the product are reflections of this interrelated combination.

INTRODUCTION

Mineral processing consumes a large portion of the total generated electricity all over the world. It was estimated that about 5% of the electricity generated globally is consumed by the mineral processing plants. About 80% of this portion of energy is consumed in crushing and grinding of raw materials (National Materials Advisory Board, 1981). There is every indication that the energy cost of comminution will continue to rise in the coming years. Reasons for this lie in the continuously increasing cost of generating electricity and in the perceptible trend towards finer grinding of ores on an increasingly larger scale for mineral liberation from lower-grade ores, and for producing ultrafine particulates for emerging materials technologies. Although other methods of applying energy for size reduction (electrohydraulic, laser, thermal shocks, etc) have been proposed (National Materials

^{*}Department of Materials Science and Mineral Engineering, University of California, Berkeley, California, U. S. A.

^{**}Cairo University, Faculty of Engineering, Department of Mining, Cairo, Egypt.

Advisory Board, 1981), mechanical stresses remain the most practical means for carrying out industrial comminution. Thus, improvements in comminution efficiency of the size reduction machines by maximizing the energy utilization, either by optimizing the operating conditions or by improving the machine design, are urgent.

Although a definite definition of energy efficiency in comminution is not yet defined (Abouzeid, A.-Z.M., Fuerstenau D. W., to be published), energy utilization in conventional comminution machines is only a fraction of what is achieved in crushing single particles under slow compression (Schoenert K., 1979). This decrease in process efficiency can be attributed to a number of interrelated causes inherent to the design and operating conditions of size reduction machines, and the interparticle interaction effects that are inevitable whenever a particulate system is ground in confined or loose beds (Kapur P.C., Gutsche O., Fuerstenau D.W., 1993; Fuerstenau, D.W., Vazquez-Favela J., 1997).

The loose bed (unconfined system) comminution is represented by the tumbling mills such as ball mills. The confined bed comminution can be carried out using a choke-fed high pressure roll mill, which is the recently invented and commercialized mill that exhibits significantly enhanced energy efficiency (Kellerwessel H., 1990; Fuerstenau, D.W., Kapur P.C., 1995).

In confined bed comminution, energy is transferred directly to the charge mass, and breakage takes place by very high stresses generated locally at the contact points between the particles of the tightly compressed bed (Fuerstenau D.W., Shukla A., Kapur P.C., 1991). The high pressure roll mill, HPRM, is an example of the continuous grinding in the confined particle-bed mode. However, a completely confined particle-bed mode of grinding is difficult to attain in the HPRM because of the well known end effects that invariably result in some leakage of the feed. Though with this discrepancy from completely confined-bed mode of breakage, the HPRM is considered as energy saver unit of comminution compared with the conventional tumbling mills. It is possible to achieve energy savings of more than 50% of the specific energy commonly known to be consumed for size reduction of mineral commodities in conventional ball mills when a HPRM is used (Ellerbrock, H.-G., 1993, Patzelt, N., 1990). In addition, the HPRM reduces contamination of the product with iron during grinding. This latter feature saves steel wear consumption and produces clean products needed for subsequent processes in some special applications.

Several factors affect the performance of the HPRM among which are: the material properties, the granulometric composition of the feed, the feed moisture, the roll pressure, and the rate of applied stresses (Schoenert, K., Muller F., Schwechten D., 1990). One of the important operating parameters of the HPRM, that has not been given enough attention, is the feed moisture. The effect of this parameter is contravariant. Some authors report that moisture content of the feed does not appear to affect the reduction ratio-specific energy relationship (Lim, I.L., Voigt W., Weller K.R., 1996). Whereas others confirm that some effects of feed moisture on the performance of the HPRM have been observed (Patzelt, N., 1990; Schoenert, K.,

Muller F., Schwechten D., 1990; Fuerstenau D.W., Kapur P.C., Gutsche O., 1993). However, none of those who reported the effectiveness of moisture on the HPRM performance has investigated in details the effect of moisture on the behavior of the mill and its energy efficiency. Only some tests of preliminary nature were conducted to explore the effect of the feed moisture on the grinding efficiency (Fuerstenau D.W., Kapur P.C., Gutsche O., 1993).

This paper is concerned with a detailed study of the effect of feed moisture on the performance of the HPRM. It presents a thorough investigation of the effect of a wide range of feed moisture, up to 10%, on the product characteristics and the mill operating and design parameters such as: applied load, specific energy, mill speed, and rollers gap. Interrelations of the operating and design parameters on the product size distribution properties will also be illustrated.

MATERIAL, EQUIPMENT AND PROCEDURE

Material

The material used in this study is dolomite of -8 mesh particle size distribution of median size, X_{50} , of 1260 microns, and X_{80} of 1830 microns. The dolomite used was obtained from Salinas, California, and was prepared by stage-crushing in a laboratory roll crusher in closed circuit with an 8 mesh screen.

High pressure roll mill

The laboratory-scale HPRM is constructed with two counter-rotating rolls, each 200 mm in diameter and 100 mm in width. The bearings housing one roll are fixed, while the other roll can freely slide laterally in parallel with the adjacent roll through a Schmidt coupling device. The rolls are driven by a 37-kW variable-speed DC motor. A transducer attached to the drive shaft measures the roll torque, and the whole system is interfaced with a dedicated computer for recording the roller gap, roll torque, milling force, total energy, and roller speed, simultaneously. During an experimental run, an infrared emitter/receiver located at the top of the feeder column ensures that the feeder system is full of material by controlling the vibrating feed hopper. Product sample is collected by manually switching a cutter from one position to the other, activating a microswitch that starts the data acquisition system. At the beginning of each grinding experiment, the idling roll speed was set at approximately 26 rpm. The main controlling variable on the machine is the load applied to the roller. It was varied, on loaded rolls, from 4 to 11.6 ton, Fig. 1.

The moist feed material was prepared by adding the required amount of water to 3 kg of dry material to make a charge of a known moisture content. The moisture levels studied are 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, and 10.0% water of the dry charge. Charges of moist material were added to the feed shaft and vibrating hopper. A colored dolomite bed of about 1/2 cm thick between each two differently moistened charges was used as an indication of the end of one charge and the beginning of the next one. However, about one kilogram of material between each two differently moistened charges (half a kilogram below the colored bed and half a kilogram above it) was rejected from the product to avoid interference between each two successive charges with different moisture contents. This arrangement leaves about 2 kg of product from each moisture level. These 2 kg product material of each moisture level were soaked in water for disintegration and screening. The product size distributions were obtained by the standard wet-dry sieving procedure using a R_b Tap sieve shaker.

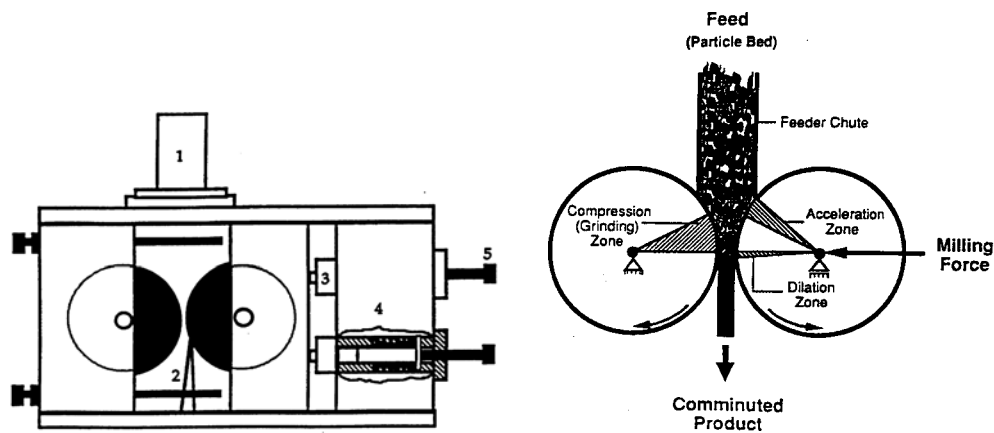


Fig. 1. High pressure roll mill; a) front view: 1 – feeder funnel, 2 – divider plate, 3 – load cell, 4 – force-cage with disc spring, 5 – spring bolt, b) schematic representation of comminution mechanism

RESULTS AND DISCUSSION

Three main aspects are discussed in this section. Although interrelated, each of these aspects will be discussed separately and then all the three aspects will be related to each other. One of these aspects is the effect of the feed moisture on the operating variables such as applied load, specific energy consumption, roll speed, and roller gap. The second aspect deals with the effect of the moisture level on the product size distribution, the rate of fines production, and the retained coarse material. The third aspect is the effect of the feed moisture on the energy efficiency in the HPRM.

Effect of feed moisture on operating variables

Five levels of feed moistures were investigated. The effect of each of these moisture levels was studied at different applied loads. In each of these series of experiments, the applied load was set at a specified load at 0.0% moisture. At the end of each experiment, all the operating parameters were read and recorded through the computer set up. These parameters were: load, average speed, net energy consumption, and rollers gap. The collected sample in each experiment was weighed and recorded, mainly for calculating the specific energy at the specified conditions, namely, load and feed moisture.

At each of the set load levels (the load value at zero moisture), the load was steadily decreasing as the moisture content was increased, Fig. 2. A first thought, that needs to be confirmed, for explaining this trend is that water acts as a lubricant between the particles within the material bed. This lubrication action minimizes particle-particle friction and helps compacting the particulate bed, reduces the bed thickness, and hence reduces the load.

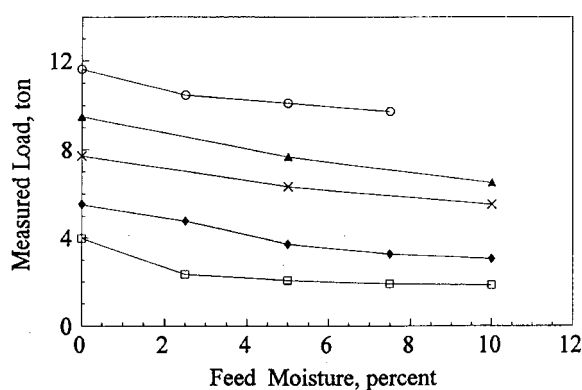


Fig. 2. Effect of feed moisture on the applied load at various load levels.
The reference load level is the load set at 0% moisture

Unexpectedly, the roller gap decreased, at all load levels, as the moisture content increased (Fig. 3 a). The decrease in gap was significant up to 5% moisture, and then, the rate of gap reduction was less up to 10% moisture, i.e., the bed compaction reached a certain limit beyond which there was little voids for the material to squeeze in. From the above discussion, it can be seen that the applied load decreases with increasing the feed moisture (Fig. 2). This means that the roller gap should have increased (Fig. 3 b). However, it did decrease with increasing moisture. This confirms that the rate of product material bed extrusion increases as a result of water lubrication on the particles surfaces, and not a kind of roller slippage. This confirms the above mentioned idea of material lubrication by water.

As feed moisture increased, the measured roller speed, at all set load levels, increased (Fig. 4). This trend may be explained by the decrease in applied load with increasing the feed moisture. It was found that the roller speed decreases linearly, at all moisture levels, as the applied load increases (Fig. 5). Consequently, since the applied load decreases with increased moisture content, it is expected that the roller speed increases with increasing moisture content (Fig. 4). As discussed above, it should not be thought that the increase in roller speed with increasing the feed moisture is due to less friction (roller slippage) between the rollers and the material passing through them.

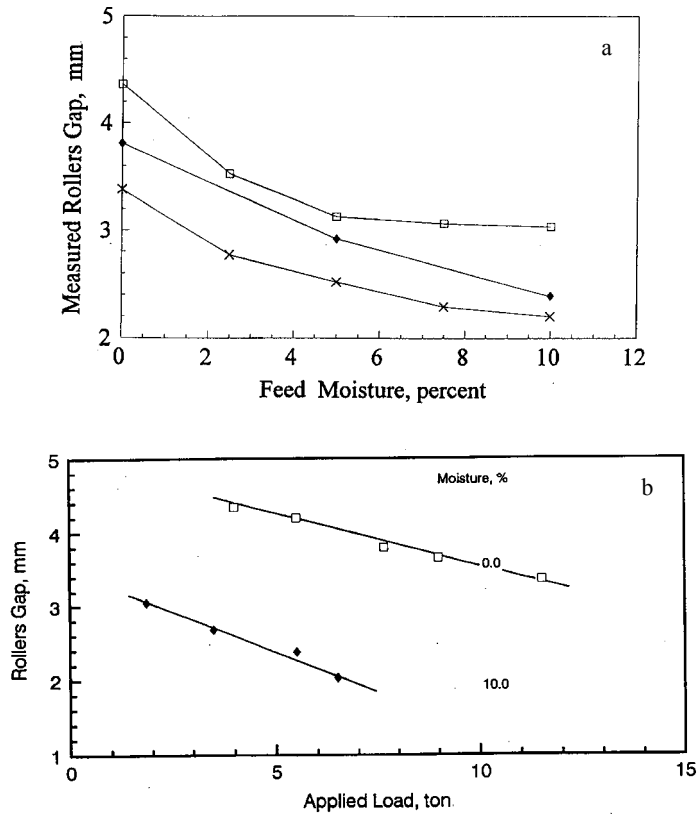


Fig. 3. Effect of feed moisture (a) and applied load (b) on the rollers gap at 0% and 10% feed moisture

The change in specific energy consumed in comminution as a function of feed moisture and applied load is more complicated. At smaller loads, i.e., lower specific energy levels, the specific energy decreases as the moisture content of the feed increases (Fig. 6). This is due to the decrease in applied load with increasing moisture content (see Fig. 2). At higher applied loads, the specific applied energy increases with increasing feed moisture (Fig. 6). This may be due to the following. As the bed becomes thinner by extrusion with increasing moisture content (Fig. 3), more energy

may be absorbed in material comminution rather than being absorbed by cushioning through material friction as a result of high percentage of voids in the less compacted bed (in absence of the lubricating action of water). By studying Fig. 7 which presents the rate of increase in consumed specific energy with respect to the applied load at 0% and 10% moisture, it can be concluded that the rate of energy at any applied load, above 2 tons, is higher at 10.0% moisture than in the case of dry feed. At loads less than about 2 tons, the trend of energy utilization (extrapolated) at any load is lower in the presence of moisture than in the case of dry feed. Back to Fig. 6, it can be seen that the specific energy increases with increasing feed moisture at high levels of set loads, recalling that the applied load decreases with increasing moisture content (see Fig. 2). This phenomenon supports our proposed model for the improvement in energy utilization as a function of moisture content at high levels of applied loads as a result of water lubrication. It should be noted that at high moisture levels (above 7.5% water) some of the added water was squeezed out of the material bed and driven off in the form of droplets at the drum ends at high set loads. The effect of water squeezing out can be particularly observed at 10.0% moisture at high energy levels where the energy-moisture trend increases and then declines at high moisture content (Fig. 6).

Effect of feed moisture on product properties

In this section, the effect of feed moisture on product properties and specific energy utilization at different levels of applied loads will be presented and discussed. The main product properties are particle size distribution, percentage fines, and percentage coarse materials in the product.

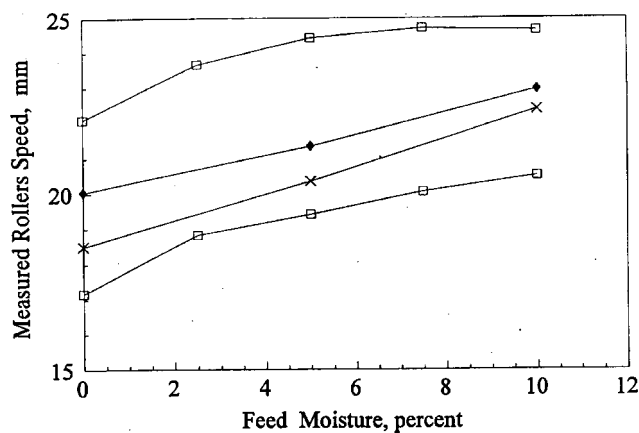


Fig. 4. Effect of moisture on the roller speed

Figure 8 presents the cumulative size distribution of the product material at various moisture levels at specific energy 0.6–0.8 kWh/t. At this level of specific energy, the percentage of fines produced decreases as moisture increases. This is

probably because the stage of compaction by water lubrication at low levels of applied loads produces less fines as lubrication increases as the material is going into more compaction and less breakage. At the same time, under these conditions, coarse particles suffer less nipping as they are protected by fine sizes during assisted compaction. In addition, the load decreases with increasing feed moisture which means less energy is supplied to the particulate system.

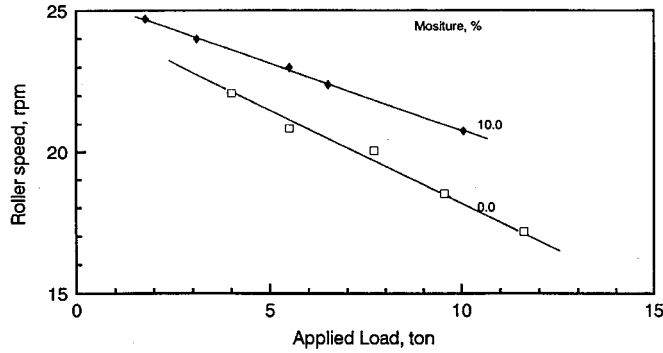


Fig. 5. Effect of applied load on the roller speed at 0 and 10% feed moisture

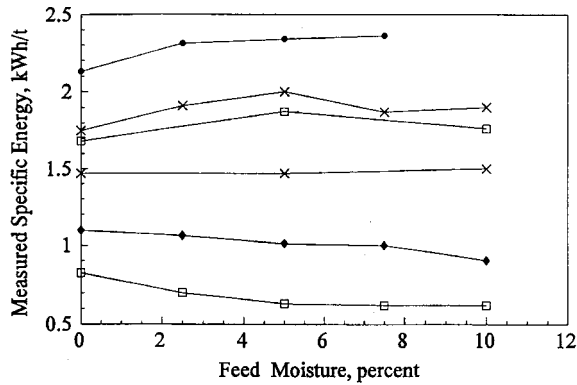


Fig. 6. Effect of feed moisture on the specific energy consumption at various energy levels. The reference energy level is the energy set at 0% moisture

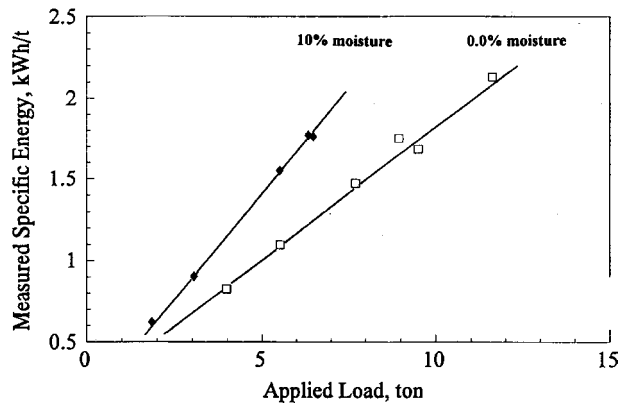


Fig. 7. Effect of applied load on the specific energy consumption at 0 and 10% feed moisture

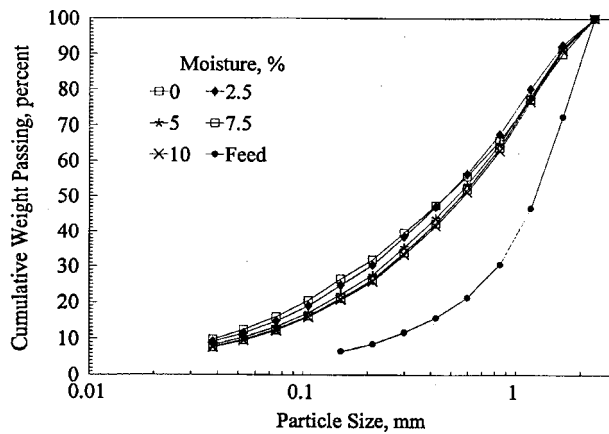


Fig. 8. Effect of feed moisture on the size distribution of the HPRM product at specific energy 0.6–0.8 kWh/ton

Figure 9 shows the cumulative size distribution of the product material at various moisture contents at a high level of consumed specific energy, 1.7–2.0 kWh/t. In this figure, it can be noticed that the effect of the various moisture levels is more significant in the disappearance of the coarse-size material rather than the appearance of the fine-size fractions. It is clear from Fig. 9 that the disappearance of the coarse-size material is faster at higher moisture levels. Attempts to explain the trends in both Figs. 8 and 9 will be discussed in the following paragraphs.

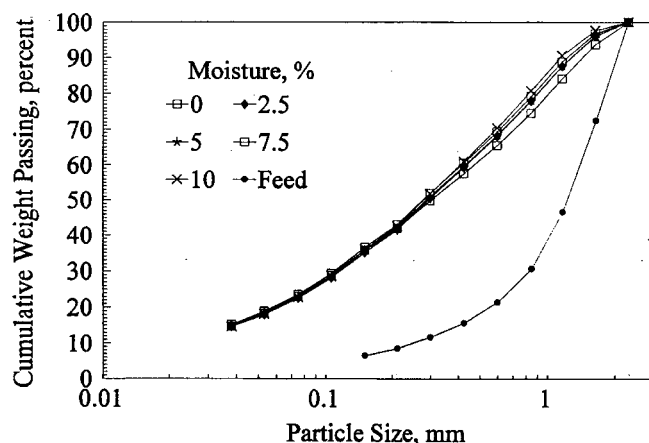


Fig. 9. Effect of feed moisture on the product size distribution of the HPRM product at set energy of 1.75 kWh/t

The rate of fines production, e.g., -200 mesh material is shown in Fig. 10. In general, there are no drastic changes in the rate of production of fines as a function of moisture contents which was confirmed by Fuerstenau et al. (1993). However, at low energy levels, the rate of fines production tends to decrease to some extent. At high energy levels, there is a tendency for the fines to increase slightly with increased feed moisture, but still, even at this high levels of energy, produced fines decrease with moisture at low moisture levels. The reasons for decreasing the production of fines at low energy levels has already been discussed earlier. At high energy levels, at low moisture contents, the amount of moisture (e.g., 2.5% water) was just enough to act as a lubricant. As the moisture increased beyond this level, internal friction of material decreased and coarse-size material was subjected to fracture and, hence, little more additional fines were produced (refer to Fig. 6).

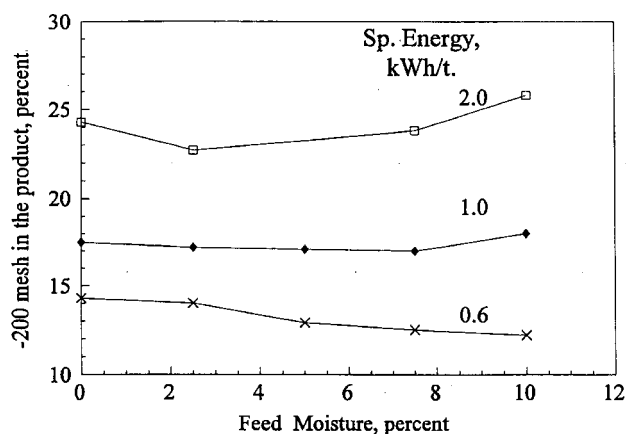


Fig. 10. Effect of feed moisture on the production of fines, -200 mesh

Figure 11 illustrates the trend of the amount of coarse material in, e.g., +20 mesh material, the product as a function of the moisture content at different applied specific energies. At low energy levels, there is a slight decrease in the coarse-size fraction as a function of feed moisture, whereas at high energy levels, there is a significant decrease in the coarse-size fraction. As discussed previously, at low energy levels, energy is utilized in compaction of material, with little breakage in presence of moisture. At high energy levels, more efficient breakage of the coarse-size material takes place as a result of less friction which facilitates squeezing the fines in the voids and, hence, nipping the coarse-size material. At moisture content less than 2.5%, the rate of decrease of coarse-size fraction is relatively high due to sudden change in feed properties from dryness to moist nature. Beyond 7.5% moisture, the rate of decrease in coarse-size fraction is significantly high probably due to the action of water squeezed into cracks and fractures, and hence, lowers the solids surface energy and facilitates the coarse-size breakage. In addition, in presence of enough water, the system behaves in a viscous way with fines squeezed out, mostly unaffected, leaving the coarse sizes for preferential breakage. This action, in a way, is similar to the action of rods on coarse-size fraction in a rod mill.

Figure 12 is a rearrangement of data in Fig. 11. It shows the rate of decrease of the coarse-size fraction as a function of the consumed specific energy. It is clear from Fig. 12 that, at any specific energy, specially at high energy levels, the rate of disappearance of the coarse-size fraction is higher at higher moisture contents. This means that the comminution efficiency is higher at higher moisture contents of the feed.

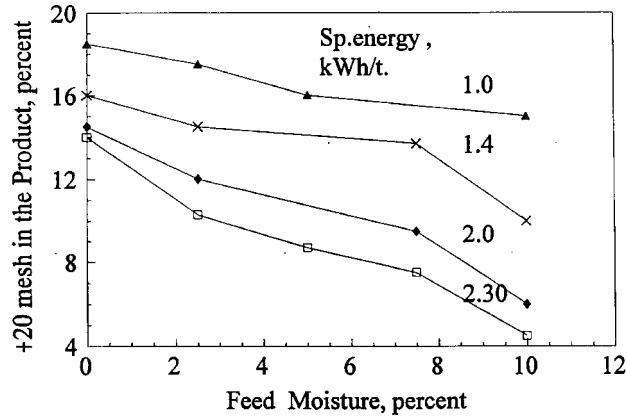


Fig. 11. Effect of feed moisture on the percentage coarse material, +20 mesh, in the product

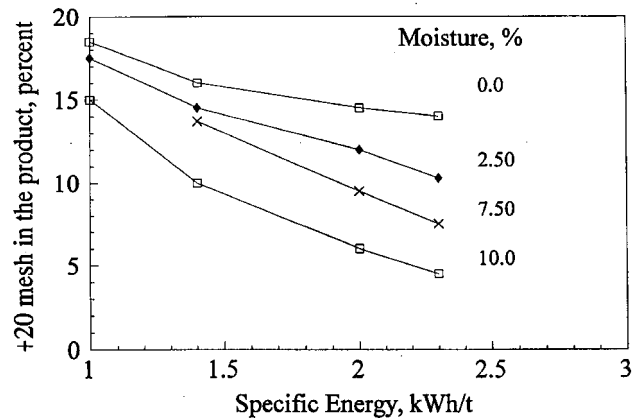


Fig. 12. The percentage coarse material, +20 mesh, in the product as a function of specific energy consumption

Effect of feed moisture on energy efficiency

From the foregoing discussions, it can be seen that the coarse-size fractions are more sensitive to moisture effect in the feed than the finer fractions, specially at higher energy levels. This lead us to use the reduction ratio at 80% of both feed and product as a parameter for correlating the energy efficiency of comminution as a function of feed moisture. Hence, the reduction ratio used in this text refers to X_{80f}/X_{80p} , i.e., X_{80} of the feed divided by X_{80} of the product. Fig. 13 shows that the reduction ratio as a function of moisture content decreases at low levels of the specific energy consumption, e.g., at 0.6 kWh/t. The reason for this trend has been discussed above. At higher energy levels, e.g., higher than 1 kWh/t, the reduction ratio increases as a function of the feed moisture. This increase in reduction ratio is more significant at higher energy levels. For example, at specific energy 2.3 kWh/t the reduction ratio increased from 1.9 for dry feed to 2.7 at 10.0% moisture, i.e., the reduction ratio, X_{80f}/X_{80p} , increased by 50% when the moisture in the feed was varied from dryness to 10.0%. Again, there is a plateau in the reduction ratio values between 2.5% and 7.5% water content. This plateau has been observed previously in Fig. 11.

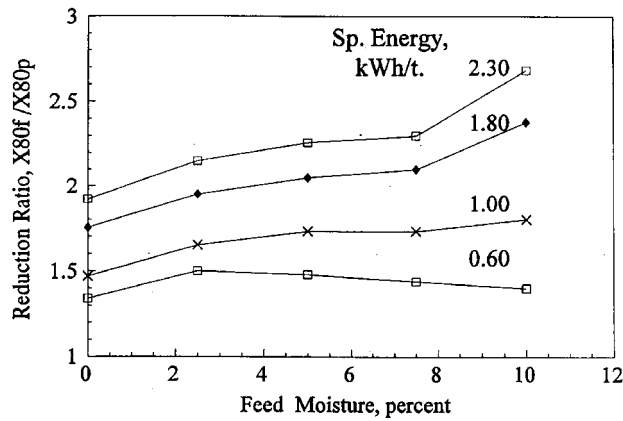


Fig. 13. Effect of moisture on the reduction ratio, X_{80f}/X_{80p}

The data in Fig. 13 is rearranged in Fig. 14 to represent X_{80f}/X_{80p} as a function of the consumed specific energy. It is obvious that the energy efficiency is improved significantly by increasing the moisture content of the feed. This effect was observed by Fuerstenau et al. (1993) when they used a moistened monosize fraction feed to explore whether moisture has an effect on the reduction ratio, X_f/X_{50p} . However, the moisture effect in the present work is more prominent for two main reasons. First, we used a feed with a wide range of size distribution, -8 mesh dolomite feed, which can hold the amount of water added, up to 10.0% water. Second, the reduction ratio X_{80f}/X_{80p} is more sensitive to changes in product size distribution properties than X_{50f}/X_{50p} or the percentage fines produced in the product. Fig. 14 shows that at low specific energy, e.g., around 0.6 kWh/t, the reduction ratio X_{80f}/X_{80p} , is reversed, i.e., the reduction ratio decreased with increasing the moisture content of the feed material. This confirms the observation demonstrated in Fig. 7.

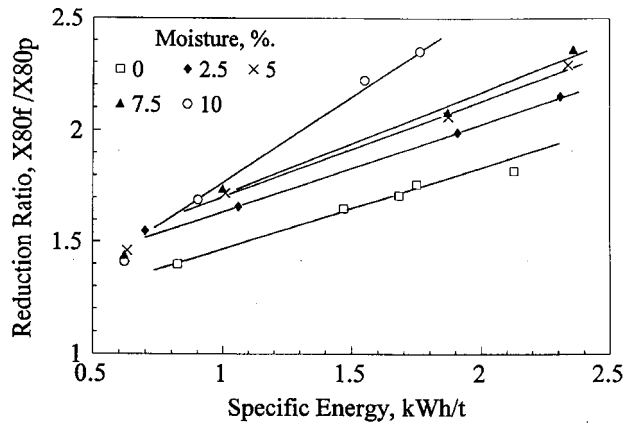


Fig. 14. The reduction ratio, X80f/X80p, as a function of specific energy consumption

CONCLUSIONS

The effect of feed moisture on the operating and design variables of the high pressure roll mill, HPRM, as well as the properties of the product size distribution and energy efficiency, is investigated in details. This study reveals the following conclusions:

Effect of moisture on operating and design parameters

- At all loading levels, the applied load decreased with increasing the feed moisture. The rate of decrease in load with respect to moisture was almost the same at all levels of loading.
- The rollers gap decreased as the feed moisture increased. This may be attributed to the high rate of material extrusion due to decrease of material internal friction as a result of water lubrication.
- The measured roller speed increased at all loading levels as the feed moisture increased. This is expected, because the applied load decreased with increasing the feed moisture..
- At low energy levels, the measured specific energy decreased with increasing the moisture content. At high energy levels, the consumed specific energy increased with increasing moisture. Again, this is possibly due to squeezing fines in voids and cavities, i.e., the moist feed behaves as a viscous-like material, giving chance for coarse-size fractions to be nipped and consume more specific energy. Hence, the rate of increase in specific energy consumption, with respect to applied load, was observed to be higher with moistened feed than with dry feed.

Effect of moisture on size distribution properties

- At low applied loads, and hence low specific applied energy, the extent of comminution decreased with increasing moisture. This is probably due to decrease of applied load with moisture, and utilization of applied energy mainly for compaction as a result of less internal particulate friction. At high applied loads, the efficiency of coarse-size particles breakage is higher at higher moisture levels, whereas the difference in production of fines is not significant.
- At all levels of applied energy, the change in production of fines, -200 mesh, is not significant. On the other hand, the rate of reduction of coarse-size fractions, + 20 mesh is significantly higher at higher levels of applied specific energy as feed moisture increased.

Effect of moisture on energy efficiency

The reduction ratio, X_{80f}/X_{80p} , was used to correlate the energy efficiency as a function of feed moisture. It was found that at low specific energy, the reduction ratio decreased with increasing the moisture content of the feed. At higher levels of applied energy, the reduction ratio increased significantly with increasing feed moisture. This rate of increase of the reduction ratio is higher at higher values of applied energy. At 2.3 kWh/t applied energy, the increase in the reduction ratio from dryness to 10.0% moisture was about 50% of the value of the reduction ratio at 0.0% moisture. This indicates that there is a definite increase in energy efficiency as the feed moisture is increased.

REFERENCES

- ABOUZEID, A.-Z.M., FUERSTENAU D. W., *Energy efficiency in comminution*, to be published., Zement-Kalk-Gips, Int., 32, 1.
- ELLERBROCK H.-G., V.D.Z. Kongress, Duesseldorf, Technical Session 5, 27, 9–1.10, 1993.
- FUERSTENAU D.W., KAPUR P.C., GUTSCHE O., 1993, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23–26 may, 1993, 175.
- FUERSTENAU D.W., SHUKLA A., KAPUR P.C., 1991, Intl. J. Mineral Processing, 28, 109.
- FUERSTENAU, D.W., KAPUR P.C., 1995, Powder Technology, 82, 51.
- FUERSTENAU, D.W., VAZQUEZ-FAVELA J., 1997, Minerals and Metallurgical Processing, 41.
- KAPUR P.C., GUTSCHE O., FUERSTENAU D.W., 1993, Powder Technology, 76, 271.
- KELLERWESSEL H., 1990, Zement-Kalk-Gips, 2/90, 71.
- LIM, I.L., VOIGT W., WELLER K.R., 1996, Intl. J. Mineral Processing, 44-45, 539.
- National Materials Advisory Board, 1981. Comminution and Energy Consumption, Publications of NMAB-364, Washington, National Academy Press, D.C., 283.
- PATZELT, N., 1990, Zement-Kalk-Gips, 9/90.
- SCHOENERT, K., MULLER F., SCHWECHTEN D., 1990, Zement-Kalk-Gips, 4/90.

Fuerstenau D.W., Abouzeid A.-Z.M., Badania wysokociścieniowego młyna walcowego: wpływ wilgotności nadawy. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 227–241 (w jęz. angielskim)

Wysokociścieniowy młyn walcowy (*high pressure roll mill*, HPRM), nowe urządzenie do rozdrabniania, uzupełnił ostatnio listę maszyn do rozdrabniania i jest uznawany jako bardzo sprawne urządzenie do mielenia. Choć HPRM jest już stosowany w kilku zakładach na skalę przemysłową, nie został on jeszcze całkowicie poznany. Wynika to z faktu, że praca HPRM zależy od wielu parametrów, które muszą zostać przebadane i zoptymalizowane. Niniejsza praca dotyczy wpływu jednego z ważnych parametrów rozdrabniania – wilgotności nadawy do mielenia, na działanie HPRM. Do badań zastosowano ziarna dolomitu o rozmiarze –8 mesh przy różnej jego wilgotności (do 10%), aby wykazać wpływ wilgotności na charakterystykę produktu mielenia i takich parametrów pracy młyna jak obciążenie, energia właściwa, szybkość poruszania się walca i odległość między walcami. Stwierdzono, że wilgotność nadawy ma wyraźny wpływ zarówno na charakterystykę produktu mielenia jak i zmienne parametry pracy młyna przy różnych stopniach wypełnienia młyna nadawą. Stwierdzono, że parametry pracy młyna są ze sobą ściśle powiązane i że różnice w składzie ziarnowym produktów mielenia odzwierciedlają te powiązane.

S.I. MOSTAFA*, M. Y. SADDA*, S. N. BOULIS*, S.I. HAWASH*

FLOTATION OF LOW GRADE SILICEOUS CALCAREOUS PHOSPHATE ORE

This investigation deals with the concentration of low grade siliceous-calcareous phosphate ore by flotation. The ore consists mainly of friable fragments, collophane, carbonate and hydroxyapatite associated with quartz, calcareous and clayey materials. An attempt of upgrading this phosphate ore, assaying 14.37% P₂O₅, 40.65% CaO, 8.85% MgO, 2.55% R₂O₃, 17.05% SiO₂ and 16.6% CO₂, by flotation was made using an adopted technique of bulk-roughing flotation. A new flotation machine, of 'mechanical type', with previously established optimum design parameters was successfully used. Optimization of the main concerning variables of the flotation process including chemical reagents, modifiers, depressant, collector, pulp density, air flowrate and time, was conducted. Concentration of the phosphate ore was successfully achieved by anionic flotation with fatty acid collector 3.5 kg/ton, 20% oleic acid in kerosene, and depression of siliceous-calcareous gangue with water glass 0.2 kg/ton at low pulp density (14% solids) and an air flow rate of 0.22 m³/min/m². A rougher flotation concentrate of high recovery 88.8% and grade 29.12% P₂O₅ was obtained. Cleaning gave rise to phosphoconcentrate of very high grade 32.41% P₂O₅%, and recovery (overall recovery 68.78%), and very low silica content 1.91%, which seems to be a suitable marketable concentrate grade.

INTRODUCTION

Flotation is a process of concentrating finely divided mineral particles in water on the basis of variations of their ability to keep themselves on a phase interface and its usual method is the froth flotation. The flotation process has been investigated based on three groups of variables: the fixed properties of the ore mineral, the physical and chemical effects imposed on them to influence their floatability and the flotation machine characteristics, which realize their potential (Arbiter and Harris, 1962). The complexity of the problem due to the large number of variables and the inconclusive results led some investigators to study some of them separately (Dell, 1964). This work is devoted to the optimisation of chemical and operating variables of the flotation of a low grade siliceous-calcareous phosphate ore, using a specially designed flotation machine whose mechanical parameters are optimized (Salwa, 1984).

*Central Metallurgical R. & D. Institute, P.O. Box 87, Helwan, Cairo, Egypt.

Phosphate rock has many applications such as fertilizers and industrial phosphorus compounds. Phosphate rocks have one common property that belong to the apatitic minerals, which were formed under igneous, metamorphic and sedimentary environments. The phosphate composition is nearly similar to that of fluorapatite and carbonate fluorapatite (francolite) in igneous and sedimentary deposits, respectively (Mc.Clellan et al., 1969). Sedimentary phosphates show a wide diversity in the gangue minerals compositions, e.g. siliceous, carbonaceous and clayey phosphate ores. Recently, phosphate rocks have been classified according to quality and content of harmful ingredients into premium grade, non-premium grade and marginal phosphate. Because of the variable composition of the phosphate ores, a wide range of beneficiation methods are employed to upgrade the phosphate ores to marketable concentrates according to the ore characteristics and the end-use products. These upgrading procedures are usually crushing, grinding, screening, washing, classification, flotation, calcination, magnetic and electric separation and partial acidulation.

Flotation of phosphate minerals is becoming increasingly more important as more half of the world's marketable phosphate is produced by it. Sedimentary phosphate rocks may be consolidated rocks, cemented by silica, silicates, carbonates or Fe and Al oxides, or unconsolidated ores of various sizes and structures. In Central Florida phosphate plant, the coarse fraction is handled by skin flotation after conditioning with anionic collector, tall oil (1–2 kg/t) at 70% solids, pH ~9 and the finer one by froth flotation. The rougher concentrate is de-oiled and subjected to cationic froth flotation to float most of the remaining silica (Lawver et al., 1978). In Upper Peninsula of Michigan phosphate, the process required fine grinding 45 μm and direct flotation of phosphate using fatty acid–fuel oil–petroleum sulphonate emulsion and produced a concentrate of 30% P_2O_5 and 72% recovery after 3 cleaning steps (Rule, 1979). Flotation of siliceous Indian phosphates without desliming was conducted using sodium silicate, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, and fatty acid collectors at pH ~8.5 producing a concentrate of very high grade and recovery (Anon, 1976).

Beneficiation of low grade-calcareous phosphates has been a challenging job associated with considerable significance. Most of the elements of carbonaceous sedimentary phosphates react with collectors, particularly fatty acids and their salts, sometimes, at very definite pH ranges, the floatabilities are different, thus allowing selective flotation. International Minerals and Chemical Corporation has developed a process to beneficiate low grade sedimentary deposits, high in shale and carbonate, using anionic flotation followed by de-oiling and amine silica flotation (Lovell et al., 1976). Some investigators (Awasthi et al., 1977) studied direct flotation of phosphate with depression of carbonate gangue. Others studied reverse flotation of carbonaceous gangue with the depression of phosphates by phosphoric acid, fluosilicic acid (Rule et al., 1975) or by aluminium sulphate–tartarate complex (Smani et al., 1975). A well known industrial application of this flotation technology for sedimentary phosphates is that of Karatou (USSR). Carbonate flotation using C_{10} – C_{16} fatty acid collectors and

phosphoric acid as a selective depressant for apatite at pH ~4.8–5 is employed, followed by direct flotation of phosphate from siliceous gangue minerals by tall oil, kerosine and water glass at pH ~8 (Ratobylyskaya, 1975)

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Table 1. Operating conditions for the flotation of phosphate ore

Variables	Test No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Optimum
Cell type	Fagergreen	→	→	→	new cell	→	Fagergreen	new cell	→	new cell
<u>Conditioning</u>										
Feed size, mm	-0.25 + 0.038	→	→	→	→	→	→	→	→	-0.25 + 0.038
Pulp density, %	50	→	→	→	→	→	→	→	→	50
Impeller speed r.p.m.	1500	→	→	→	→	→	→	→	→	1500
Time, min	7	6	6	7	9	9	8	10	9	9
Modifier, pH	n	n	c	9	→	→	→	→	→	9
Depressant, kg/t	0.4	0.4	0.4	0.4	c	0.22	→	→	→	0.22
Collector, kg/t	changed in steps	1.1 + 1.1	1.1	1.1	3.5	c	1.1 + 1.1	→	→	3.5
Collector /Kerosene, %	14	14	6	c	20	20	6	20	→	20
Frother, kg/t	-	-	-	-	0.25	→	-	0.25	→	0.25
<u>Flotation</u>										
Pulp density, %	10	10	10	10	14	→	10	14	c	14
Air flowrate l/min	nat.	nat.	nat.	nat.	1.62	→	nat.	1.62	→	1.62
Impeller speed, r.p.m.	1000	1000	1500	1500	1000	→	1500	1000	→	1500
Time, min	3	succ.	5.25	3	5	→	5.25	6.5	5	

* n – normal, ** c – changed.

The phosphate ore used in this investigation is from Gebel Hamadat, Kossier Area (bed C), Red Sea, Egypt. The phosphate deposits in this area occur in 3 layers (A, B, C), which vary in thickness and P₂O₅ content. The high quality ore is produced by selective mining, leaving the low grade ore, bed C, “Terso Banko” for its high content of siliceous and calcareous matters. The flotation tests were preferably conducted on this low grade phosphate ore to achieve more reasonable variations in the

metallurgical performance due to variations in the levels of the optimisation parameters. Variable factors affecting the flotation process, liberation size, slimes, qualities and quantities of modifier, depressant, collector and frother as well as mode of addition, conditioning and flotation time, etc, were studied using a specially designed flotation machine. Optimum levels of these variable parameters established from this investigation were consequently used in the optimisation of the main design parameters of this flotation cell (Salwa, 1984).

RESULTS AND DISCUSSION

General characteristics of the phosphate ore sample

The phosphate ore sample consists mainly of collophane and bone fragments together with considerable amounts of calcareous minerals, detrital and silty quartz and some clay material. The phosphate grains vary from coarse to very fine and the phosphate fragments vary from friable to very hard, usually cemented with dolomite. The major constituents of the flotation concentrate are hydroxyapatite and francolite whereas those of the tailing are dolomite, and quartz (Salwa, 1984).

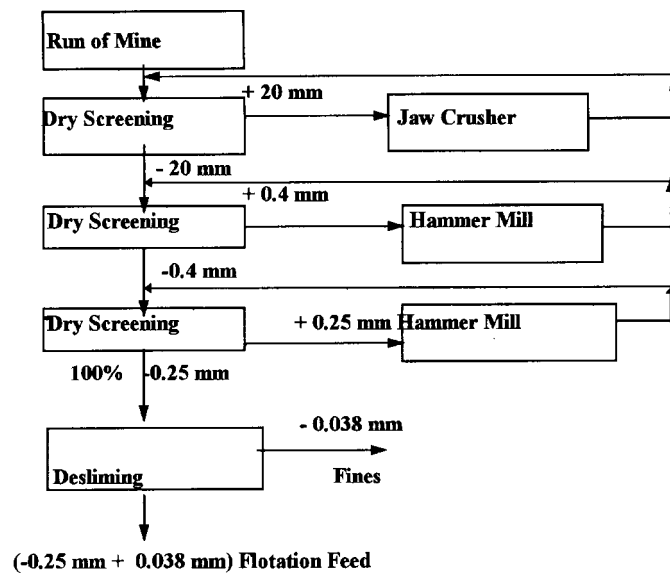


Fig. 1. Flowsheet for preparation of the flotation feed

Preparation of the flotation feed ($-0.25 + 0.035$ mm) was conducted by crushing, grinding and screening of the phosphate ore in closed-circuit to avoid overgrinding, followed by desliming according to the flowsheet (Fig.1). Complete chemical analysis of the phosphate ore sample, as well as the screen and chemical analysis of the

flotation feed are given in Table 2, which shows that the ore is relatively of low phosphorus, and high siliceous and calcareous matters. Moreover, the MgO content is considerably high and most of it is found in the ore as carbonate.

Table 2. Chemical analysis of the phosphate ore and the flotation feed (-0.25 +0.038 mm)

Component	Wt. %	P ₂ O ₅ %	Insol. %	CaO %	MgO %	CO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
Phosphate ore -0.25 mm	(14.37	17.05	40.65	8.85	16.60	2.00
(0.25 + 0.149 mm	20.73	16.51	19.26	33.98	2.25	16.56	1.70
(0.149 + 0.074 mm	15.81	15.47	16.10	29.97	6.15	18.85	1.77
(0.074 + 0.038 mm	43.29	13.06	18.20	34.59	8.19	22.26	1.57
(0.038 mm	20.17	10.09	26.77	29.06	8.27	19.04	2.78
Total	100	13.56	19.82	32.62	6.65	19.97	1.87
Flotation Feed	79.83	14.44	18.06	33.52	6.24	20.10	1.64

Operating conditions of the flotation tests

An adopted technique of bulk-roughing flotation in one step was usually conducted in preference to the various stages of flotation for reasonable assessment in flotation performance due to variations in the levels of its parameters. The experimental conditions of the operating variables of the flotation tests are given in Table 1, which indicates for each test, the levels of the variables studied, those which were kept constant and the optimum level found.

Preliminary flotation tests (Test 1)

Table 3. Results of preliminary flotation tests

Collector kg/ton	Product	Wt. %	P ₂ O ₅ %	Recovery %	Insol. %
0.49	C	49.51	18.32	77.43	7.52
	T	50.49	5.24	22.57	29.16
	Total	100.00	11.72	100.00	18.45
4.98	C	72.91	16.61	92.28	8.43
	T	27.09	3.74	7.72	46.64
	Total	100.00	13.12	100.00	18.78
Cumulative	Step-wise addition of collector				
1.00	C1	13.56	13.26	13.53	12.46
1.74	C2	26.2	15.51	30.57	10.27
3.24	C3	49.17	18.66	69.07	8.16
4.73	C4	62.87	18.54	87.71	8.49
6.23	C5	69.79	17.95	94.29	9.16
	T	30.21	2.51	5.71	44.80

	Total	100.00	13.25	100.00	19.93
--	-------	--------	-------	--------	-------

Preliminary flotation tests were conducted in batches of 500 g each, using the Fagergreen cell and the results indicate the floatability of phosphate ore (Table 3).

Effect of step-wise addition of collector (Test 2)

Comparing results of step-wise addition of the collector with those of one step-addition (Table 3), it will be seen that the latter case is preferable since it allows more chance for conditioning and dispersing the total amount of collector at high pulp density.

Effect of varying the hydrogen ion concentration, pH (Test 3)

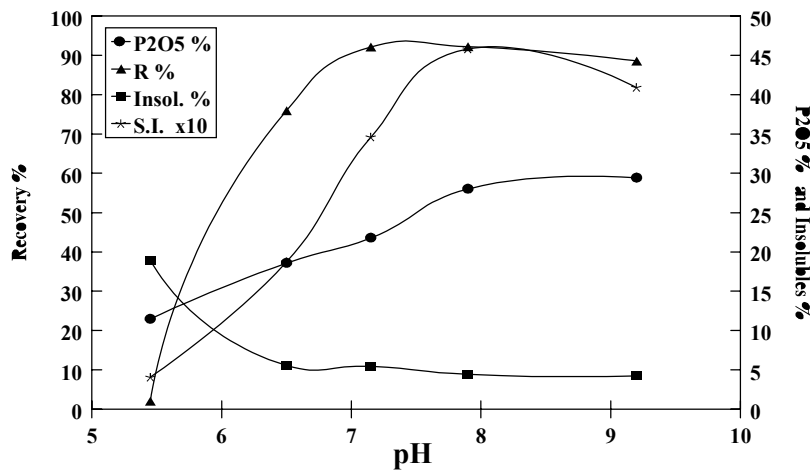


Fig. 2. Effect of varying pH on concentrate

The effect of varying the hydrogen ion concentration in the anionic flotation of the phosphate ore was investigated by conditioning the pulp at 50% solids with different additions of HCl or NaOH before the addition of depressant and collector and the flotation results are given in Fig. 2. It will be seen that both the grade and the recovery of the concentrate increase largely on increasing the pH up to about 7, above which the grade increases and the recovery remains substantially constant. The improvement in both recovery and grade seems to be due to favourable ionization or dissociation of the oleic acid collector, resulting in increasing the amount of collected phosphate particles and improvement in the selectivity in the alkaline side. Consequently, the flotation of this phosphate ore is successful in alkaline pulp at pH ~8–9 (1.25 kg NaOH/ton) giving a concentrate of high grade (28 to 30% P₂O₅) and recovery 90 to 89%. Most investigators found that optimum results were obtained when the anionic flotation process of phosphate was carried out in alkaline pulp, at pH from ~9 to 9.5

(Lovell et al., 1976) and pH from ~9 to 11 (Smani et al., 1975). Small differences in the optimum pH value may be due to differences in the types of collectors and ores.

Effect of kerosine as a dispersing agent for the collector (Test 4)

The flotation results in which the volume per cent of oleic acid in kerosine was varied, are shown in Table 4. The concentrate of high grade and recovery was achieved when 20% oleic acid to kerosine was added. The advantage of kerosine as a hydrocarbon extender and dispersing agent breaks oleic acid into minute droplets which favour more coating of the phosphate particles containing more fracture, which agrees with the previous work (Orphy et al., 1968).

Table 4. Effect of kerosene as a dispersing agent for the oleic acid

Oleic acid %	Product	Wt. %	P ₂ O ₅ %	Recovery %	Insol. %
10	C	22.59	24.53	45.01	4.36
	T	77.41	8.75	54.99	24.22
	Total	100.00	12.31	100.00	19.73
15	C	25.60	26.75	49.21	5.88
	T	74.40	9.50	50.79	25.20
	Total	100.00	13.92	100.00	20.25
20	C	42.41	24.49	75.34	4.94
	T	57.59	5.90	24.66	32.12
	Total	100.00	13.78	100.00	20.62

Effect of varying the quantity of depressant (Test 5)

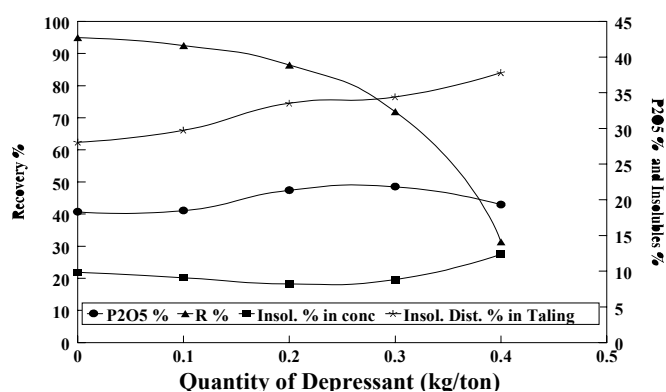


Fig. 3. Effect of varying the quantity of depressant on concentrate

The results of the flotation tests for the gangue minerals in which the quantity of depressing agent (sodium silicate) was varied, are given in Fig. 3. On increasing the quantity of the depressant, the concentrate grade (P_2O_5 %) increases and its recovery decreases slightly up to a value of 0.2 kg/ton, above which the grade remains nearly constant and the recovery decreases largely. The improvement in the flotation selectivity is due to the depression of the floated gangue minerals with sodium silicate as shown by the increase in the distribution percent of the insolubles in the tailing. Some investigators (Rambabu et al., 1976) found that attrition-scrubbing with sodium silicate is essential for affecting proper conditioning of phosphate particles and to depress quartz and shales.

Effect of varying the quantity of collector (Test 6)

The results of the flotation tests of varying the quantity of the collector (20% oleic acid in kerosine) are illustrated in Fig. 4. Increasing the collector dosage increases largely the recovery and slightly the grade percents and decreases the insolubles percent in the concentrate up to a value of about 3.5 kg/t, above which the recovery becomes substantially constant, while the grade decreases slightly. The increase in both grade and recovery of the concentrate and the decrease in its insoluble content on increasing collector dosage up to 3.5 kg/t could be attributed to the increase in the amount of coated phosphate particles i.e. more selectivity. While, the decrease in the concentrate grade beyond this optimum dosage may be due to crowding of more coated particles resulting in less selectivity. Some investigators (Güven, 1973) found that the highest recovery was obtained at the dosage of 4 kg/t of sodium oleate and others (Narayanna, 1946) found that the consumption of oleic acid for flotation was 3.5 kg/t, which seems to be in agreement with this work.

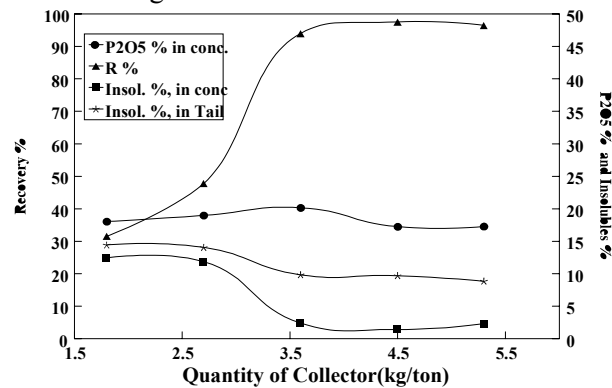


Fig. 4. Effect of varying quantity of collector on concentrate

Effect of cleaning (Test 7)

In the cleaning tests, the pulp was conditioned with two successive additions of collector followed by removing two successive froth products and tailing was remained in the cell. The two roughing products were refloatated without any collector addition giving clean froth concentrate and the middling remained in the cell. The results of the cleaning process (Table 5) show that a clean phosphoconcentrate of very high grade 31 to 32% P₂O₅, and recovery 80 to 85% was obtained. The flotation process of two successive roughing steps followed by one cleaning step is similar to the Release Analysis Flotation Method (Dell, 1961). Lamont et al. (1971) found that multiple-cleaning of the rougher phosphate concentrate was required to produce high grade concentrate.

Table 5. Effect of cleaning the phosphate concentrate

pH	Product	Wt.%	P ₂ O ₅ %	Recovery%	Insol.%	Insol. Dist.%	
7.9	Rougher conc.	48.90	28.02	92.19	4.43	12.03	
	Clean conc.	40.97	31.19	85.97	2.58	5.87	
	Middling	7.93	11.66	6.22	3.98	6.16	
	Tailing	51.10	2.27	7.81	30.99	87.97	
	Total	100	14.86	100	18.01	100	
9.2	Rougher conc.	45.17	29.43	88.54	4.24	10.31	
	Clean conc.	38.22	31.51	80.22	2.88	5.92	
	Middling	6.95	17.99	8.32	11.75	4.39	
	Tailing	54.83	3.15	11.46	30.40	89.69	
	Total	100	15.02	100	18.59	100	
Product	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	I.L.%	CaO%	MgO%
Clean conc.	31.51	1.91	1.24	0.16	3.40	59.72 (24.13)	2.05 (1.46)
Tailing	3.15	29.08	2.43	0.83	5.70	37.07 (22.78)	11.73 (7.79)

() – leached.

Effect of addition of starch (Test 8)

Table 6. Effect of addition of starch

Starch, kgl/t	Product	Wt. %	P ₂ O ₅ %	Recovery %	Insol. %	Insol.dist. %	CO ₂ %
0.2	C	36.12	23.35	59.29	9.69	19.31	
	M	16.63	15.78	18.45	9.28	8.51	
	T	47.25	6.70	22.26	27.69	72.18	
	Total	100.00	14.22	100.00	18.13	100.00	
0.2	C	56.29	22.75	93.02	5.72	16.80	18.51

Cleaning	M	11.54	3.27	2.35	13.17	7.93	35.39
	T	32.17	2.31	4.63	44.86	75.27	18.44
	Total	100.00	13.77	100.00	19.17	100.00	20.44

The effect of starch in the anionic flotation of phosphate by oleic acid and depressing the calcareous-silicious gangue by water glass was investigated by changing its mode of addition and the results are given in Table 6. It appears that the addition of starch in the cleaning step is more preferable than its addition in roughing as it results in a clean concentrate of high recovery (93.02%) and grade (22.75% P_2O_5) and rejection of most of the carbonate in the middling.

Effect of varying the pulp density (Test 9)

The results of the flotation tests when varying the pulp density (Fig. 5), show that on increasing the pulp density, the grade of the concentrate decreases and the recovery increases slightly initially, then remains substantially constant, which is due to the increase in the weight percent of the floated material. This seems to be due to increasing the levitating effect and reaction rates which were enhanced by increasing the reagent concentration in the solution i.e. more crowding in the pulp. Consequently, better selectivity is achieved in less thicker pulp (about 14% solids) which is recommended for one roughing flotation step in preference to higher pulp density.

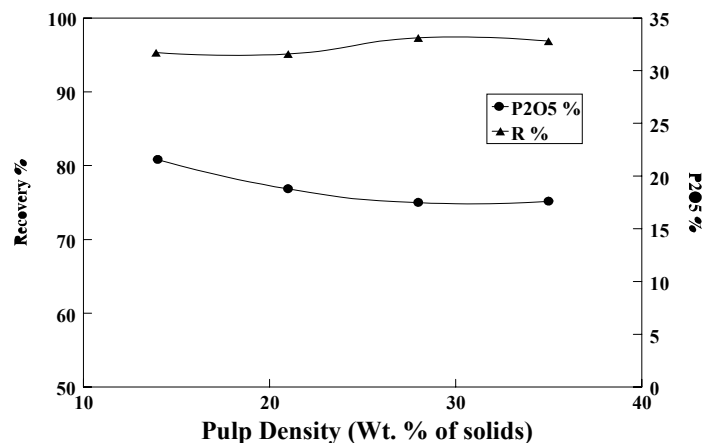


Fig. 5. Effect of varying pulp density on concentration

CONCLUSIONS

This low grade siliceous calcareous phosphate ore under investigation consists of collophane, bone fragments, hydro-oxyapatite, quartz, calcareous and clayey materials. Preparation of the flotation feed in closed circuit is advantageous to minimize slimes and fine gangue minerals. Concentration of this phosphate ore by flotation was successfully achieved at optimum levels of the main variables: pH 8–9, 1.25 kg/t Na OH, depressant sodium silicate 0.2 kg/t, collector oleic acid in kerosine (20%) 3.5 kg /t, pulp density 14% solids, air flow rate 0.22 m³/min/m². Rougher phosphoconcentrate of 29.12% P₂O₅ and 88.9% recovery as well as clean phosphoconcentrate of 32.41% P₂O₅, and 68.78% overall recovery were obtained.

REFERENCES

- Anon IMC's, 1976, Ontario Phosphate Discovery Looks, 3ib, North Miner.
 ARBITER N., HARRIS C.C., 1962, Froth Flotation, 50th Aniv., A.I.M.E. Publ., New York.
 AWASTHI P.K. ET AL., 1977, XIIth Int. Min. Proc. Cong., Sao Paulo, Brazil.
 CLELLAN Mc. G.H., LEHR J.R., 1969, American Mineralogist, 54, 1374.
 DELL C.C., 1961, Quarterly of Colorado School of Mines, 56, 3.
 DELL C.C., WHITE P.J., 1964, VIIth Int. Min. Proc. Cong., Columbia.
 GÜVEN O., 1973, Cento Symp. on the Min. & Beneficiation of Fertilizer Minerals, Istanbul.
 HOPPE R., 1976, Eng. and Min. J.
 LAMONT W.E. et al., 1972, Bureau of Mines Report of Investigations, 7601.
 LAWVER J.E. et al., 1978, Minerals Sci. Eng., 10.
 LOVELL V.M., GAUDIN A. M., FUERSTNAU A.M., 1976, *Flotation*, New York.
 NARAYANNA P.I.A., 1946, Min. Geol. and Metal. Inst., 41.
 ORPHY M., YOUSSEF A., HANNA H., 1968, Min. and Minerals Eng.
 RAMBABU C. et al. 1976, India, A.E.C., Bhabha At. Res. Cent. Rep. 869.
 RATOBYLISKAYA L.D. et al., 1975, XIth Int. Min. Proc. Cong., Calgiari.
 RULE A.R. et al. 1975, XIth Int. Min. Proc. Cong., Calgiari.
 RULE A.R., 1979, Bureau of Mines, Tech. Transfer Seminar.
 SALWA I.H., 1984, Ph.D. Thesis, Fac. of Eng. Cairo Univ., Egypt.
 SMANI M.S. BLAZY P., CASES J.M., 1975, Trans. Soc. Min. Eng.

Mostafa S.I., Sadda M.Y., Boulis S.N., Hawash S.I. Flotacja ubogich krzemianowo-węglanowych rud fosforytowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 243–253 (w jęz. angielskim)

Badana ruda zawierała kolofan, węglany i hydroksyapatyt związane z kwarcem, węglanami i materiałem gliniastym. Flotacji poddano rudę zawierającą 14.37% P₂O₅, 40.65% CaO, 8.85% MgO, 2.55% R₂O₃, 17.05% SiO₂ i 16.6% CO₂. Flotację przeprowadzono w nowego typu maszynie flotacyjnej stosując wcześniej określone optymalne parametry jej pracy. Przeprowadzono optymalizację głównych zmiennych procesu flotacji tj. stężenia kolektora, depresora, modyfikatorów, gęstości pulpy, przepływ powietrza i czas flotacji. Osiągnięto zadawalające wzbogacenie rudy fosforytowej stosując flotację anionowymi kwasami tłuszczowymi przy stężeniu 3.5 kg/Mg rudy i depresję krzemianowo-węglanowego składnika płonnego za pomocą szkła wodnego w ilości 0.2 kg/Mg przy niskiej zawartości ciał stałych (14%) w pulpie oraz przy przepływie powietrza wynoszącym 0.22m³/min/m². Uzyskany we flotacji

głównej koncentrat zawierał 29.2% P_2O_5 przy uzysku 88.8% tego składnika. Czyszczenie tego koncentratu pozwoliło uzyskać bogaty końcowy koncentrat fosforytowy zawierający 32.4% P_2O_5 przy 68.78% całkowitym uzysku i przy niskiej zawartości krzemionki wynoszącej 1.91%. Wydaje się więc, że uzyskano koncentrat spełniający wymagania koncentratów handlowych.

Artur JAKUBIAK*, Jan SZYMANOWSKI*

EKSTRAKCJA CYNKU (II) Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH EKSTRAHENTEM KELEX 100

Omówiono odzysk cynku (II) z roztworów chlorkowych protonowaną formą ekstrahenta Kelex 100 $[H_2L][Cl]^-$. W warunkach badanego procesu metal jest ekstrahowany według mechanizmu wymiany jonowej, a następnie przenoszony do układu siarczanowego. Proces składa się z następujących czterech etapów: ekstrakcja cynku (II) z roztworu chlorkowego w postaci pary jonowej $ZnCl_4(H_2L)_2$, odmywanie fazy organicznej wodnym roztworem amoniaku przy pH równowagowym pomiędzy 6,5 a 8 połączone z całkowitą reekstrakcją jonów chlorkowych i równoczesnym przeniesieniem metalu do chelatu ZnL_2 , reekstrakcja cynku (II) 0,5 N roztworem kwasu siarkowego oraz kondycjonowanie mieszaniny wodorosiarczanu i siarczanu ekstrahenta 5 M roztworem chlorku sodu.

WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat pojawiło się wiele prac mających na celu opracowanie i rozwój procesów ekstrakcji miedzi i cynku z roztworów chlorkowych (Szymanowski 1990, 1993, Jakubiak 1994, 1996). Firma ZENECA opracowała nowy ekstrahent solwujący ACORGA CLX 50 stosowany do ekstrakcji miedzi (Dalton i in., 1982, 1983, 1984), w którym substancją czynną jest najprawdopodobniej ester diizodecyłowy kwasu 3,5-karboksypirydyniowego, oraz zaproponowała proces CUPREX do odzysku miedzi z koncentratów siarczkowych (Dalton i in., 1987, 1988, 1991). Również w naszym zespole podjęto badania nad syntezą i charakterystyką ekstrakcyjną modelowych ekstrahentów tego typu (Borowiak-Resterna i in., 1993; Szymanowski i in., 1993; Cote i in., 1994; Borowiak-Resterna, 1994, 1996; Jakubiak i in., 1996; Bogacki i in., 1997). W dalszym toku prac w zakresie hydrometalurgii chlorkowej ZENECA zaproponowała zastosowanie ekstrahenta ACORGA ZNX 50 opartego na bibenzimidazolach do odzysku cynku (Dalton i in., 1992; Dalton, 1993; Cote, 1996). We wspomnianych procesach metale są reekstrahowane z fazy organicznej wodą, a następnie wydzielane z otrzymanego w ten sposób roztworu

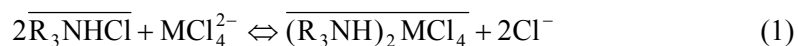
*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

chlorkowego na drodze elektrolizy. Finalny etap całego procesu wymaga więc zastosowania nowej techniki elektrolizy z roztworów chlorkowych oraz dalszego przerobu metalu wydzielanego w formie granul.

W celu przewyciężenia wszystkich problemów i trudności wciąż jeszcze związanych z tymi technikami zaproponowano alternatywną metodę przeniesienia wyekstrahowanego metalu do roztworu siarczanowego, z którego elektroliza jest procesem doskonale opanowanym w praktyce przemysłowej (Jensen, 1981; Kyuchoukov i in., 1987).

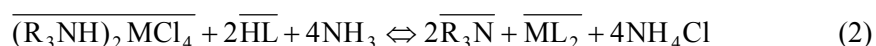
OPIS PROCESU

Jeśli do ekstrakcji miedzi i/lub cynku użyje się mieszaniny ekstrahenta solwującego (zasadowego) z ekstrahentem chelatującym np. Alamine 336 i LIX 54 (Kyuchoukov, 1991, 1993) to proces można opisać za pomocą mechanizmu wymiany jonowej:

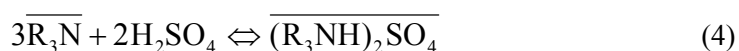
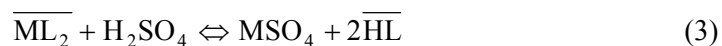


gdzie M = Zn lub Cu, a poziomą kreską oznaczono związki znajdujące się w fazie organicznej.

W drugim etapie naładowana faza organiczna przemywana jest roztworem amoniaku, co powoduje przejście metalu z kompleksu z ekstrahentem zasadowym do chelatu oraz reekstrakcję wszystkich jonów chlorkowych do fazy wodnej:



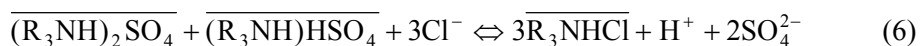
Reekstrakcję metalu prowadzi się następnie roztworem kwasu siarkowego, który ponadto częściowo protonuje zasadowy atom azotu w ekstrahencie aminowym:



Jeśli mamy do czynienia z nadmiarem kwasu siarkowego w układzie powstaje również wodorosiarczan

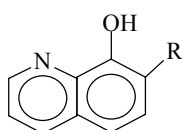


W ostatnim etapie trzeba więc przekształcić siarczan i/lub wodorosiarczan aminy w jej chlorowoderek przemywając fazę organiczną roztworem chlorku amonu lub sodu:



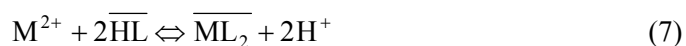
Pomysł ten został później rozwinięty przez firmę Henkel w formie procesu technologicznego (Fletcher i in., 1991). W proponowanym procesie odzysku metali z hydrometalurgicznych roztworów ługujących aminę zastąpiono reagentem selektywnym, a mianowicie estrem diizidecylowym kwasu 3,5-dikarboksypirydyniowego (substancja czynna w ekstrakcji ACORGA CLX 50), gdyż amina ekstrahuje również żelazo i inne zanieczyszczenia. Metal jest przenoszony z układu chlorkowego do siarczanowego, a elektrolizę prowadzić można w typowym elektrolizerze.

Stosując jeden ekstrahent – Kelex 100 zamiast mieszaniny dwóch umożliwia uproszczenie tego procesu (Kyuchoukov, 1994). Zawiera on jako główny składnik 7-(4-etylo-1-metyloktyl)-8-hydroksychinolinę oraz niewielkie ilości inertnych furochinolin: 3-etylofuro[2,3-4]chinolinę oraz 2-(2-etyloheksylo)-3-metylofuro[2,3-4]chino-

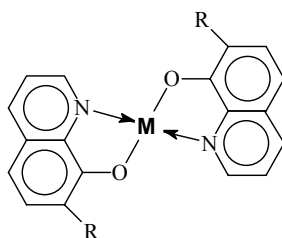


R = 7-(4-ethyl-1-methyl)octyl

Posiadając w swej strukturze zasadowy atom azotu oraz ruchliwy wodór grupy hydroksylowej, Kelex 100 jest zdolny do tworzenia kompleksów chelatowych z różnymi metalami włączając w to miedź i cynk:



gdzie HL = Kelex 100 a strukturę powstającego kompleksu można przedstawić następująco:



Zasadowy atom azotu może ulegać protonowaniu i w tej formie ekstrahent jest zdolny do ekstrakcji chlorokompleksów metali według mechanizmu wymiany jonowej:



W zależności więc od warunków Kelex 100 może działać jako ekstrahent zasadowy bądź też chelatujący.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Warstwa organiczna zawierająca 20% obj. Kelex 100 i 15% obj. dekanolu w nafcie była przed ekstrakcją przemywana kolejno kilka razy kolejno 3 M roztworem kwasu solnego i wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń. Do sporządzania wodnych roztworów surówek używano chlorku cynku (II), chlorku litu oraz kwasu solnego.

Ekstrahent używano w formie protonowanej jako chlorowodurek. Równe objętości faz wodnej i organicznej wytrząsano w temperaturze pokojowej w przeciągu 5 minut, co według wstępnych eksperymentów wystarczało do osiągnięcia stanu równowagi. Po rozdzieleniu się faz wykonywano oznaczenia zawartości cynku (II), jonów chlorkowych oraz kwasowości w rafinacie. Zawartość poszczególnych składników w fazie organicznej obliczono z różnicy stężeń początkowych i stężeń w rafinacie.

Stężenie cynku (II) oznaczano poprzez miareczkowanie roztworem EDTA wobec PAN jako wskaźnika. Stężenie jonów chlorkowych oznaczano metodą miareczkowanie potencjometrycznego roztworem azotanu srebra przy użyciu titratora automatycznego (Radelkis), a stężenie jonów wodorowych przez potencjometryczne miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu przy pomocy pHmetru OR 264/1 wyposażonego w elektrodę szklaną typu OR 0808P.

Do odmywania naładowanej fazy organicznej używano wodnych roztworów amoniaku o różnych stężeniach natomiast reekstrakcję prowadzono przy użyciu roztworów kwasu siarkowego. Aby przeprowadzić ekstrahent z tworzącego się podczas reekstrakcji wodorosiarcznu na powrót w formę chlorowodoru faza organiczną kondycjonowano roztworem chlorku sodu (około 5 M).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Ekstrakcja cynku (II) reagentem Kelex 100 może przebiegać według dwu różnych mechanizmów (reakcje 7 i 9). Ponadto protonowanie ekstrahenta (reakcja 8) może konkurować z reakcją 7 i utrudniać tworzenie się chelatu.

W interpretacji wyników eksperymentalnych trzeba wziąć pod uwagę co najmniej trzy wymienione wyżej reakcje (7-9), a co za tym idzie należy uwzględnić następujące stałe równowagi:

$$K_{\text{ex}}^{\text{chel}} = \frac{[\overline{\text{ZnL}_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}][\overline{\text{HL}}]^2} \quad (10)$$

$$K_{\text{ex}}^{\text{ion}} = \frac{[(\text{H}_2\text{L})_2\text{ZnCl}_4]}{[\text{ZnCl}_4^{2-}][\text{H}_2\text{L}^+]^2} \quad (11)$$

$$K_{\text{prot}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^+]}{[\text{H}^+][\text{HL}]} \quad (12)$$

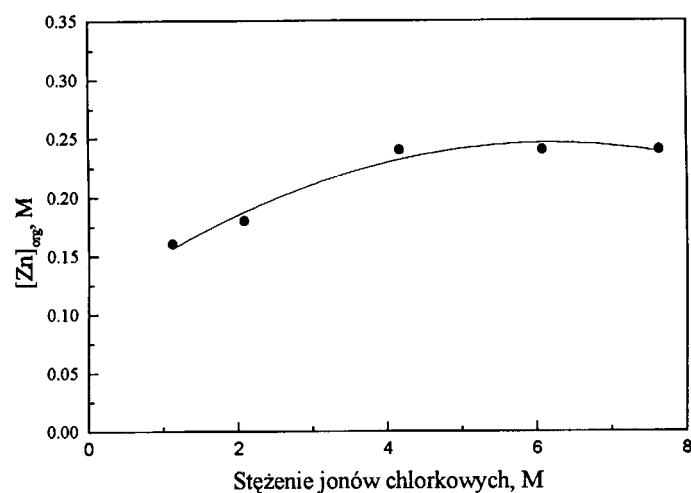
Podstawiając $[\text{H}_2\text{L}^+]$ z równania (12) do równania (11) otrzymuje się następującą zależność:

$$K_{\text{ex}}^{\text{ion}} = \frac{[(\text{H}_2\text{L})_2\text{ZnCl}_4]}{K_{\text{prot}}[\text{ZnCl}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{HL}]} \quad (13)$$

W rzeczywistości, sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana ponieważ należy uwzględnić tworzenie się kompleksów chlorkowych cynku:

$$[\text{ZnCl}_4^{2-}] = \frac{\beta_4[\text{Zn}_{\text{tot}}][\text{Cl}^-]^4}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i[\text{Cl}^-]^i} \quad (14)$$

gdzie β_i jest stałą trwałości i -tego kompleksu.



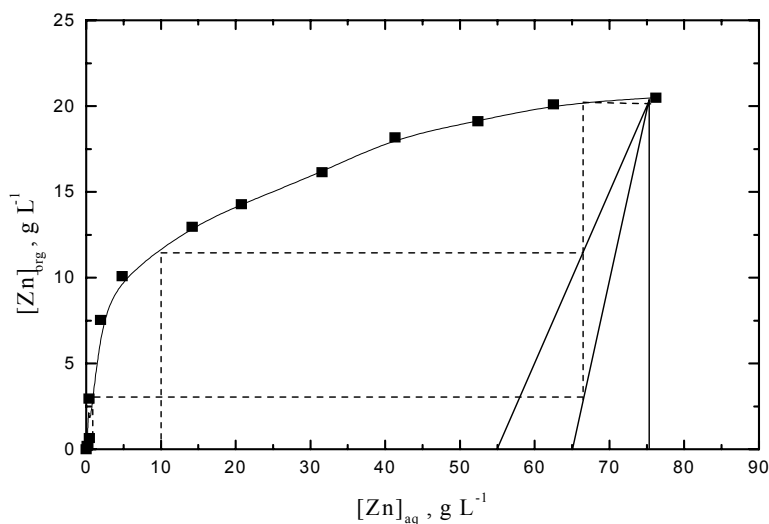
Rys. 1. Zależność ekstrakcji cynku (II) protonowanym ekstrahentem Kelex 100 od początkowego stężenia jonów chlorkowych w surówce (pH fazy wodnej 0,82)

Z powyższych równań wynika, że tworzeniu się chelatu sprzyjają wysokie stężenia cynku (II) oraz ekstrahenta, natomiast wzrost stężenia jonów wodorowych wpływa negatywnie na ten proces. Reakcja ta nie zależy od stężenia jonów chlorkowych. Na tworzenie się pary jonowej (równanie (13)) pozytywnie wpływa wzrost stężenia cynku (II) oraz ekstrahenta. Ponadto dają się zauważyć jeszcze dwa korzystne dla tej reakcji wpływy, a mianowicie wzrost stężenia jonów wodorowych oraz jonów chlorkowych, przy czym ten ostatni jest szczególnie silny.

Interpretacja wyników eksperymentalnych jest znacznie prostsza jeśli użyje się ekstrahenta sprotonowanego. W takim przypadku eliminuje się reakcję chelatowania i reakcja tworzenia się par jonowych zależy jedynie od stężeń cynku (II), sprotonowanego ekstrahenta oraz od stężenia jonów chlorkowych.

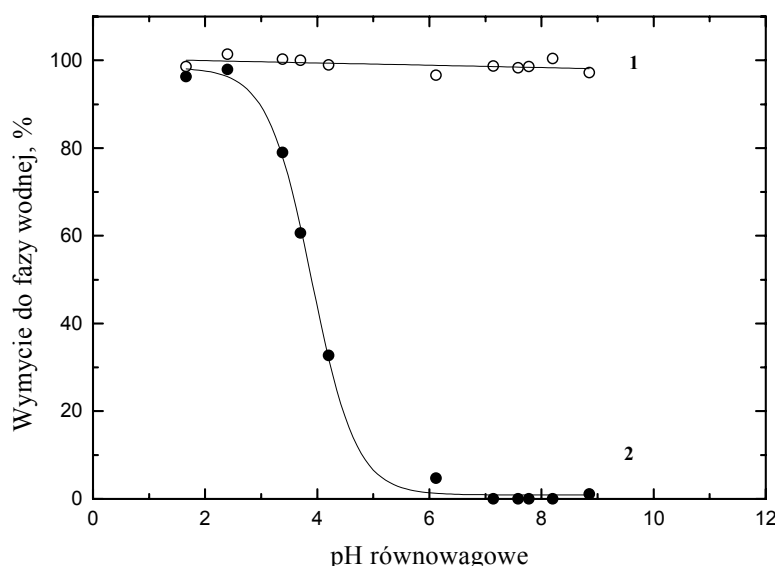
Na rysunku 1 przedstawiono ekstrakcję cynku (II) z roztworu wodnego o pH 0,82 protonowanym ekstrahentem Kelex 100. Ekstrakcja rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych osiągając $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn (II) w ekstrakcie, co spowodowane jest wzrostem stężenia anionowych chlorokompleksów cynku w fazie wodnej. Stosunek jonów chlorkowych do metalu w fazie organicznej wynosi 3,9 - 4,5. Równocześnie obserwuje się stosunkowo niewielki wzrost przechodzenia do fazy organicznej jonów wodorowych, co można przypisać wzrostowi aktywności tych jonów w bardziej stężonych roztworach.

Izotermę ekstrakcji cynku (II) z kwaśnych roztworów chlorkowych protonowanym ekstrahentem Kelex 100 przedstawiono na rys. 2. Izoterma ta jest bardzo stroma w zakresie niskich stężeń cynku w fazie wodnej. Fazę organiczną można „naładować” do około $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn (II), co pozwala na niemal całkowity odzysk tego metalu w dwu przeciwprądowych stopniach ekstrakcji. Wpływ stosunku faz o/w jest stosunkowo niewielki i dla jego wartości 1 oraz 2 uzyskać można odpowiednio 87% i 99% odzysku cynku, co daje stężenia tego metalu w rafinacie odpowiednio 10 i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



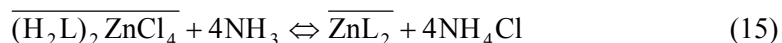
Rys. 2. Izoterma ekstrakcji cynku (II) protonowanym ekstrahentem Kelex 100

Rysunek 3 pokazuje zależność przechodzenia cynku (II) oraz jonów chlorkowych do fazy wodnej od pH równowagowego podczas procesu przemycania fazy organicznej roztworami amoniaku o różnych stężeniach. Cynk ulega łatwo reekstrakcji wodą destylowaną oraz roztworami amoniaku o niskim stężeniu dającymi pH równowagowe poniżej 3. Także jony chlorkowe są w tych warunkach całkowicie usuwane z fazy



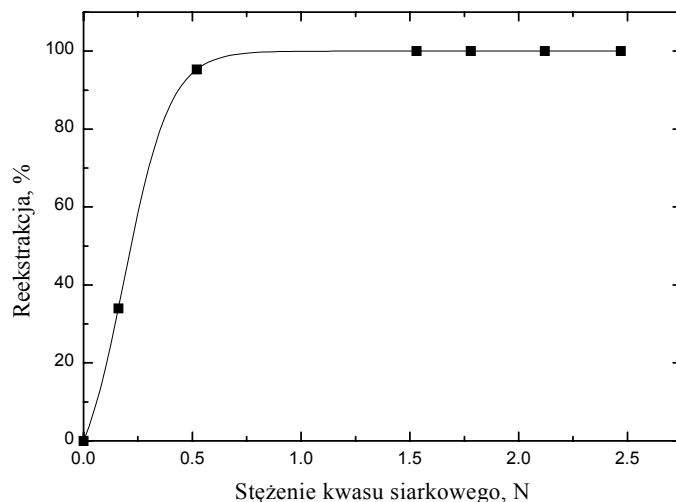
Rys. 3. Stopień wymycia jonów chlorkowych (1) oraz cynku (II) (2) z naładowanej fazy organicznej wodnymi roztworami amoniaku w funkcji pH równowagowego fazy wodnej

organicznej. Jeżeli używa się roztworów amoniaku o stężeniach pozwalających osiągać wartości pH równowagowego powyżej 3, to reekstrakcja cynku spada, natomiast jony chlorkowe nadal reekstrahują się całkowicie. Oznacza to, że następuje częściowo przejście cynku z $(\overline{H_2L})_2\overline{ZnCl_4}$ do $\overline{ZnL_2}$. Reekstrakcja cynku zostaje zahamowana przy pH równowagowym równym 6, lecz powyżej pH 9 rozpoczyna się ponownie na skutek tworzenia się amonowych kompleksów tego metalu. Zakres pH równowagowego pomiędzy 6 i 9 jest więc odpowiedni dla procesu wymywania z fazy organicznej jonów chlorkowych z równoczesnym transferem cynku z pary jonowej do chelatu zgodnie z reakcją:



95% cynku może być następnie zreekstrahowane z fazy organicznej 0,5 N kwasem siarkowym (rys. 4), a niemal całkowita reekstrakcja zachodzi przy użyciu 0,8 N H_2SO_4 .

Protonowany Kelex 100 może być łatwo przekształcony z siarczanu lub wodorosiarczanu do chlorku przez przemycie roztworem chlorku sodu o stężeniu powyżej 5 M zgodnie z reakcją 6 (Kyuchoukov, 1994).



Rys. 4. Zależność reekstrakcji cynku (II) od początkowego stężenia kwasu siarkowego

WNIOSKI

Uzyskane wyniki wskazują na użyteczność protonowanej formy ekstrahenta Kelex 100 $[H_2L]^+[Cl^-]$ do odzysku cynku (II) z kwaśnych roztworów chlorkowych. W warunkach badanego procesu metal jest ekstrahowany według mechanizmu wymiany jonowej, a następnie przenoszony do układu siarczanowego. Proces składa się z następujących czterech etapów: ekstrakcja cynku (II) z roztworu chlorkowego w postaci pary jonowej $ZnCl_4(H_2L)_2$, odmywanie fazy organicznej wodnym roztworem amoniaku przy pH równowagowym pomiędzy 6,5 a 8 połączone z całkowitą reekstrakcją jonów chlorkowych i równoczesnym przeniesieniem metalu do chelatu ZnL_2 , reekstrakcja cynku (II) 0,5 N roztworem kwasu siarkowego oraz kondycjonowanie mieszniny wodorosiarczanu i siarczanu ekstrahenta 5 M roztworem chlorku sodu.

Badania były finansowane w ramach grantu KBN nr 3T09B 051 14.

LITERATURA

- BOGACKI M.B., JAKUBIAK A., COTE G., SZYMANOWSKI J., 1997, *Dialkyl Pyridinedicarboxylates Extraction Ability towards Copper (II) from Chloride Solutions and its Modification with Alcohols*; Ind. Eng. Chem. Res., 36, 838–845.
- BOROWIAK-RESTERNA A., SZYMANOWSKI J., CIERPISZEWSKI R., PROCHASKA K., BAŃCZYK I., 1993, *Synthesis and Extraction Properties of N-Alkyl- and N,N-Dialkyl-3-pyridinecarboxamides*; Solvent Extraction in the Process Industries., Proc. of ISEC'93, D.H.Logsdail & M.J.Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 578–584.
- 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.
- BOROWIAK-RESTERNA A., SZYMANOWSKI J., 1996, *Copper (II) Extraction from Chloride Solutions with Model Hydrophobic Pyridinecarboxamides*; Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC'96, D.C. Shallcross, R. Paimin & L.M. Prvcic, Eds., The University of Melbourne, 569–574.
- COTE G., JAKUBIAK A., BAUER D., SZYMANOWSKI J., MOKILI B., POITRENAUD C., 1994, *Modeling of extraction equilibrium for copper (II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant activity of water and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in aqueous solution*; Solvent Extr. Ion Exch, 12, 99–120.
- COTE G., JAKUBIAK A., 1996, *Modelling of extraction equilibrium for zinc (II) extraction by a bibenzimidazole type reagent (ACORGA ZNX-50) from chloride solutions*, Hydrometallurgy, 43, 265–276.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., STEWARD D., 1983, *Extraction of metal values.*; Eur. Pat. 57797.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., 1983, *Novel Solvent Extractants for Chloride Leach Systems*; Proc. ISEC'83, American Inst. Chem. Eng., New York, 189–193.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., TOWNSON B., 1984, *Novel Solvent Extractants for Recovery of Copper from Chloride Leach Solutions Derived from Sulphide Ores*; in Reagents Miner. Ind., Pap., Eds. Jones, M.J.; Oblatt, R. IMM, London, 181–188.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1987, *The CUPREX process – a new chloride-based hydrometallurgical process for the recovery of copper from sulphidic ores*; in: Separation process in hydrometallurgy; ed. Davies, G.A., SCI/Ellis Horwood, Chichester, 466–76.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1988, *Cuprex – New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulphide Ores*; Min. Eng, 40, 24–28.
- DALTON R.F., DIAZ G., HERMANA E., PRICE R., ZUNKEL A.D., 1991, *The Cuprex Metal Extraction Process Pilot Plant Experience and Economics of a Chloride Based Process for the Recovery of Copper from Sulphide Ores*; Copper '91 – Cobre '91, 61–69.
- DALTON R.F., BURGESS A., QUAN P.M., 1992, *ACORGA ZNX50 – a new selective reagent for the solvent extraction of zinc from chloride leach solutions*, Hydrometallurgy, 30, 385–400.
- DALTON R.F., BURGESS A., 1993, *ACORGA ZNX50 – A novel reagent for the selective extraction of zinc from aqueous chloride solutions*, Solvent Extraction in the Process Industries., Proc. of ISEC'93, D.H.Logsdail & M.J.Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 1279–1286.
- DZIWIŃSKI E., COTE G., BAUER D., SZYMANOWSKI J., 1995, *Composition of Kelex 100, Kelex 100S and Kelex 108: a discussion on the role of impurities*; Hydrometallurgy, 37, 243–250.
- FLETCHER A.W., SUDDERTH R.B., OLAFSON S.M., 1991, *Combining Sulfate Electrowinning with Chloride Leaching*; JOM, August, 57.
- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1994, *Rozwój metod ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 28, 113–123.
- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1996, *Ekstrakcja cynku z roztworów chlorkowych*; Rudy Metale, 41, 131–133.

- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., COTE G., 1996, *Extraction of copper (II) from chloride solutions by pyridinedicarboxylates*; Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. of ISEC'96, Eds. D.C. Shallcross, R. Paimin and L.M. Prvcic, The University of Melbourne, vol. 1, 517–522.
- JENSEN W.H., 1981, *Selective extraction and recovery of copper*, US Pat. 4, 272, 492.
- KYUCHOUKOV G., FLETCHER A.W., MIHALOV I., ELENKOV D., BOGADZHIEV L., 1987, *Method for the recovery of metals from chloride solutions*, Bulg. Pat. 80754.
- KYUCHOUKOV G., MIHALOV I., 1991, *A Novel Method for Recovery of Copper from Hydrochloric Acid Solutions*; Hydrometallurgy, 27, 361.
- KYUCHOUKOV G., MISHONOV I., 1993, *A New Extractant Mixture for Recovery of Copper from Hydroxchloric 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.
- SATO T., OISHI H., OTSUKA R., 1987, *Nature of copper (II) complex extracted from hydrochloric acid solutions by alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100)*; Hydrometallurgy, 18, 277–286.
- SZYMANOWSKI J., 1990, *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, PWN, Poznań, stron 304.
- SZYMANOWSKI J., 1993, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, stron 430.
- SZYMANOWSKI J., JAKUBIAK A., COTE G., BAUER D., BEGER J., 1993, *Synthesis and extraction properties of pyridinecarboxylic acid esters*; Solvent Extraction in the Process Industries. Proc. of ISEC'93, D. H. Logsdail & M. J. Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 1311–1318.

Jakubiak A., Szymanowski J., Zinc (II) extraction from chloride solutions by Kelex 100, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32 (255–264), (in Polish)

Pre-protonated Kelex 100 $[H_2L][Cl]^-$ can be used to extract zinc (II) from chloride solutions according to the ion exchange mechanism with subsequent zinc transfer to the sulphate media. The process consists of the following four stages: the extraction of zinc (II) from chloride solutions as a ion pair $ZnCl_4(H_2L)_2$, scrubbing with aqueous ammonia solutions at equilibrium pH after washing between 6.5 and 8 with total stripping of chloride ions and simultaneous transfer of metal to the chelate ZnL_2 , and eventually stripping of zinc (II) with at least 0.5 N sulphuric acid followed by conditioning of Kelex 100 hydrosulphate and sulphate mixture with a sodium chloride solution of above 5 M.

N.A. ABDEL-KHALEK^{*}, F. HASSAN^{*}, M.A. ARAFA^{*}

CARRIER FLOTATION OF ULTRAFINE EGYPTIAN KAOLIN

This paper aims to study the amenability of application of the carrier flotation process for removing the anatase impurities, associated with the Egyptian kaolin pre-concentrate (~80 wt. % below 2 μm) to be suitable for paper coating and fine ceramic industry. The tests were carried out using sodium silicate as a depressant and oleic acid as a collector. Limestone was used as a carrier in these tests. The size of the carrier as well as its quantity in the pulp were studied. The results showed that the size of the carrier played a major role in determining the efficiency of the carrier flotation process where a significant improvement in the grade of the concentrate was obtained by decreasing the carrier grain size. The $\text{TiO}_2\%$ decreased to its minimum content (0.6%), in comparison with 1.52% in the feed sample, with its lowest retention ratio when a carrier of grain size $-25 +10 \mu\text{m}$ was used. At such optimum carrier size the degree of whiteness reached its highest value (90) in comparison with 56 for the feed sample. At the same time, the quantity of the carrier in the flotation pulp had no greater influence on the grade of the product. The results showed also that the carrier flotation process can give a concentrate with $\text{TiO}_2\%$ similar to that obtained with the conventional froth flotation technique in presence calcium acetate as an activator, yet the carrier flotation technique has the advantage of reducing the long conditioning time needed for the pulp with the reagents in the conventional technique. The flotation mechanism was discussed.

INTRODUCTION

Kaolin finds many industrial applications and new ones are still being discovered. It is a unique industrial mineral because it is chemically inert over a relatively wide pH range, is white, has good covering or hiding power when used as a pigment or as an extender in coated films and filling applications. Many grades of kaolin are specially designed for specific uses, in particular for paper, paint, rubber, plastics and ceramics (Murray, 1963; Industrial Mineral, 1971).

Kaolin is present in Egypt in many localities but it is of low grade. Beneficiation of Egyptian kaolin, by attrition scrubbing and classification by multi-cycloning for application in paper and ceramics proved its technical viability. However, the still higher anatase (TiO_2) content of such produced concentrates hindered their application in fine ceramics or in paper coating (Youssef, 1994).

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

The flotation process may be conceptualized in terms of a large number of sub-processes, most of which are still rather poorly understood (Trahar and Warren, 1976; Chander, 1978). Because of the extremely complicated physico-chemico-mechanical conditions existing in the flotation process, the problems associated with the presence of fine particles are most pronounced in flotation. There is a general agreement that flotation decreases with a decrease of size in the fine particle range.

The process of slime coating refers to the attachment of fine particles to larger particles. Such slime coating can be detrimental to flotation in several ways. However, fine particle coatings or slime coatings are not always undesirable in flotation and it is the basis of carrier flotation/ultraflotation process (Chia and Somasundaran, 1983). This paper aims to study the amenability of application of the carrier flotation process for removing ultrafine particles of the anatase impurities associated with the Egyptian kaolin pre-concentrate to be suitable for paper coating industry. The main operating parameters affecting the carrier flotation technique were studied.

EXPERIMENTAL

Materials

A representative pre-concentrate kaolin sample of El-Tih locality, Sinai Peninsula, Egypt, was used as a feed for flotation tests. This pre-concentrate sample was prepared according to a flowsheet adopted on pilot scale at CMRDI, Egypt (Youssef, 1994). This flowsheet was based on using the "Denver" attrition scrubber as a blunger for degritting of kaolin. The degrittied kaolin ore was screened, the oversize of which (the grit) was evaluated for tile manufacture and the undersize was dumped to a spiral classifier. Separation of intermediate size quartz and feldspar occurs in this step and the classifier underflow product, was either dumped or recycled to the attrition scrubber depending on its quality. The classifier overflow product was then delivered to the 3" hydrocyclone for further classification. The hydrocyclone overflow is taken as a pre-concentrate for this study (Youssef, 1994).

A pure limestone sample was used as a carrier in flotation tests. The size analysis of the kaolin sample was conducted using the pipette method while that of limestone was performed by a "Warman" cyclosizer. Each fraction was dried and weighed.

Laboratory grade oleic acid and technical grade sodium silicate supplied by Adwic Co., Egypt, were used as a collector and a depressant respectively in all flotation tests. Analytical grade sulfuric acid, sodium carbonate and ammonium hydroxide, from BDH chemicals, UK, were used for pH regulation during the flotation experiments.

Methods

All flotation tests were carried out using a “Denver D12” flotation machine with a 1.5 liter stainless steel container. In each flotation test, about 300 g of kaolin was conditioned, unless otherwise mentioned, with the required weight of the carrier at alkaline pH (10.5) adjusted by sodium carbonate in presence of 1 kg/ton of sodium silicate at impeller speed of 2500 r.p.m. The collector (1 kg/ton) was prepared as an ammonium salt of oleic acid by agitating certain amounts of oleic acid and ammonium hydroxide (4:1 wt/wt ratio) in 100 ml water volume for 15 min. This prepared solution was added to the pulp and conditioned for a certain period at a solid/liquid ratio of 30%, and then flotation was carried out at 2000 r.p.m. At the end of the flotation test, both the floated and non floated fractions were treated with acetic acid, diluted with water in a ratio of 1:1 to dissolve the carrier before drying, weighing and analyzing their TiO₂ content. The degree of whiteness was measured by Dr Lange whiteness tester. In these carrier flotation tests the size fraction of limestone below 45 µm, unless otherwise mentioned, was used as a carrier. In determining the role of carrier size the following size fractions are used: -0.21 +0.106, -0.106 +0.074, -0.074 +0.045 and -0.045 mm. Meanwhile, the following sub-sieve size fractions, separated by the cyclosizer, were used: -45 +33, -33 +25, -25 +15 and -15 +11 µm.

Characterization of the samples

Complete chemical analysis of the kaolin pre-concentrate sample showed that it contains higher amounts of Al₂O₃ (36.40%) and SiO₂ (47.58%). This means that the concentration of the kaolinite mineral is high (~94.64%). The kaolin sample contains a relatively high content of TiO₂ (~1.52%). The XRD analysis of the kaolin sample depicted that the kaolin mineral is mainly present as kaolinite and the main associated gangues are quartz and anatase. The sample has 0.73% Fe₂O₃. The loss on ignition (L.O.I.) is 13.58%, which is normal in case of pure kaolinite, Table 1. On the other hand, the size analysis of the kaolin pre-concentrate sample showed the very fine grain size distribution of the sample where about 79.92 wt. % below 1.95 µm.

Table 1. Chemical analysis of the kaolin sample

Constituent	Assay,%	Constituent	Assay,%
Al ₂ O ₃	36.40	MgO	0.146
SiO ₂	47.58	Na ₂ O	0.036
TiO ₂	1.52	K ₂ O	0.22
Fe ₂ O ₃	0.73	Soluble Salts	0.071
CaO	0.11	L.O.I.	13.58

Meanwhile, the chemical analysis of the limestone sample indicated its purity. It contains about 55.85% CaO and 43.76 wt. % loss on ignition (L.O.I.). The different

size fractions are also pure as indicated with nearly constant values of CaO (55.15–55.85%) and L.O.I (43.22–43.83%) which are in a good agreement with the theoretical values (56% and 44% respectively).

Definitions

In evaluating the flotation results, the following definitions are used:

Retention ratio for TiO₂ (R.R.): ratio of % TiO₂ in the cleaned clay product to the calculated % TiO₂ in the feed. The lower the retention ratio, the purer is the kaolin concentrate. This value varies from 1.0 for no separation to zero for complete separation.

Coefficient of separation (C.S.) = (total wt. % of concentrate + total amount TiO₂ rejected (%)) – 100/100. This value varies from zero for no separation to 1 for complete separation.

Amount of TiO₂ removed (%): weight of total TiO₂ rejected into the floated tailing expressed in terms of percentage of the calculated total weight of TiO₂ in the feed (Wang and Somasundaran, 1980).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of amount of the carrier

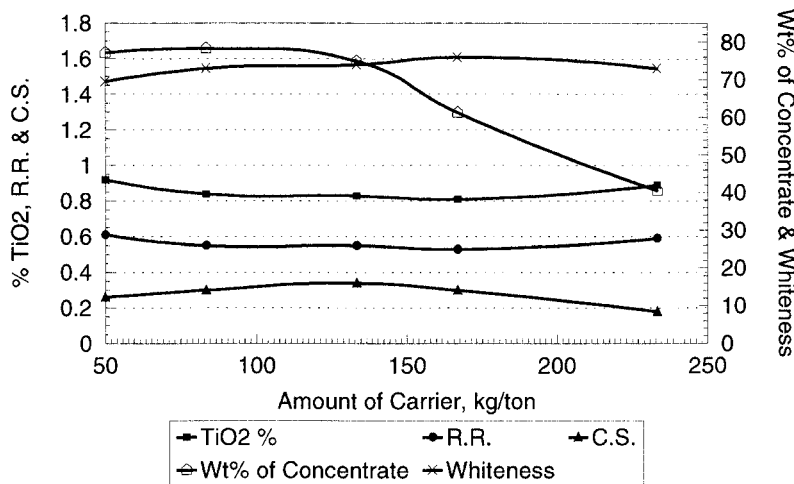


Fig. 1. Effect of amount of carrier on the efficiency of the carrier flotation of kaolin: (carrier size –45 μ m, sodium silicate 1kg/ton, oleic acid 1kg/ton, pH 10.5, conditioning time 35 min)

Figure 1 shows the effect of changing the amount of limestone, as a carrier, on the efficiency of the flotation process. In these carrier flotation tests the size fraction of

limestone below 45 μm was used as a carrier using 1 kg/ton of each of sodium silicate and oleic acid and at pH 10.5. The conditioning time of the pulp with oleic acid was fixed at 35 min. It is clear that the amount of carrier can determine the selectivity and efficiency of the process. The $\text{TiO}_2\%$ was reduced from 0.92% at a carrier quantity of 50 kg/ton to 0.80% with increasing the amount of carrier 133.3 kg/ton. Similar results had been mentioned by other authors (Chia and Somasundaran, 1983; Wang and Somasundaran, 1980). However, further addition of the carrier (e.g. ~233.3 kg/ton) deteriorated the efficiency and selectivity of the flotation process where the wt. % of concentrate was dramatically reduced from about 78.3% to 40.6%. This was, also, reflected by significant reduction in the whiteness and C.S. as well as with an appreciable increase in the R.R value (Fig. 1).

The improvement in separation of anatase impurities while adding a considerable amount of carrier could be related to the expected increase in the formation of carrier–anatase aggregates, instead of anatase–anatase ones in case of absence of carrier, thereby facilitating their collision with air bubbles and consequently the efficiency of the flotation process will be improved.

Effect of conditioning time of the pulp with oleic acid

Trahar and Warren (1976) have mentioned, based on the flotation rate studies, that ultrafine particles float more slowly than those of intermediate sizes. Moreover, they found that each of the ultrafine size fractions may be further subdivided into slow and fast floating components. The decrease in the rate of flotation of slow component appears to be the main reason for the slow overall flotation rate of the ultrafines. In the mean time, Woodburn et al. (1971) argued that the rate of flotation was equal to the product of three factors: the rate of collision between particles and bubbles, the probability of adhesion, and the probability that the adhering particles would not be detached subsequently. Thus, the flotation rate will depend, among other factors, on the particle size. The lower the particle size the slower the flotation rate. The effect of particle size will, then, be a predominant phenomenon in the flotation of kaolin since the flotation feed contains about 79.92 wt. % below 1.95 μm . This means that the probability of collision between particles and bubbles will be minimum and consequently the flotation process may become a function of time.

Thus, at longer conditioning time the probability of formation of anatase–anatase aggregates may increase which in turn will improve both their collision rate with air bubbles and the probability of adhesion. This was proved experimentally in flotation of the present kaolin sample in absence of carrier where the authors found that the optimum conditioning time was 35 min (Abdel-Khalek et al, 1996). For this reason, a series of carrier flotation tests, in this study, were conducted at varying conditioning time. The tests were performed using about 83.33 kg/ton of the carrier of size fraction below 45 μm . One kg/ton of each of sodium silicate and oleic acid was used as a

depressant and a collector respectively while the pH was maintained at 10.5. The results of these flotation tests are shown in Table 2.

Table 2. Effect of conditioning time in presence of carrier

Conditioning time, min	TiO ₂ %	% TiO ₂ removed	R.R.	C.S.	Whiteness
10	0.909	70.11	0.59	0.26	76.1
20	0.85	77.5	0.56	0.28	78
35	0.83	78.31	0.55	0.28	78

The results in Table 2 indicated that the conditioning time with oleic acid in presence of carrier can be significantly reduced from 35 to 20 min without affecting the selectivity or the efficiency of the process. The TiO₂ content, R.R. and C.S. remained constant upon decreasing the conditioning time to 20 min. However, the TiO₂ content and whiteness were adversely affected by further decrease of the conditioning time to 10 min. It seems from these results that the conditioning time can be decreased to 20 min instead of 35 min without affecting the grade and whiteness of the obtained concentrate. Such significant reduction in the conditioning time will decrease the power consumption needed for the process. The reduction of conditioning time in carrier flotation may be related to the improvement of the aggregation of the anatase-carrier aggregates the grain size of which are significantly larger than that of anatase-anatase ones, in conventional froth flotation. The conditioning time of oleic acid with the former aggregates should be shorter than in the latter case. It is, also, clear from the results that further decrease of conditioning time to 10 min results in a slight increase of TiO₂%, which may be probably due to poor adsorption of oleic acid on the anatase-carrier aggregates.

Effect of the grain size of the carrier on anatase flotation

Figures 2 and 3 show the effect of application of a carrier of different size fractions on the efficiency of the carrier flotation of anatase. Figure 2 shows the usage of the size fractions $-0.21 +0.106$, $-0.106 +0.074$, $-0.074 +0.045$ and -0.045 mm while Figure 3 depicts the results of using the following sub-sieve fractions as carrier: $-45 +33$, $-33 +25$ and $-25 +10$ μ m. All flotation tests were performed at pH 10.5 using about 83.33 kg/ton of the carrier. One kg/ton of each of sodium silicate and oleic acid was used as a depressant and a collector, respectively.

The results in Fig. 2 indicated that the TiO₂ content was gradually decreased from 0.98% to 0.84% with decreasing the size of the carrier from $-0.21 +0.106$ mm to -0.045 mm. At the same time, the C.S., R.R. and whiteness values were improved.

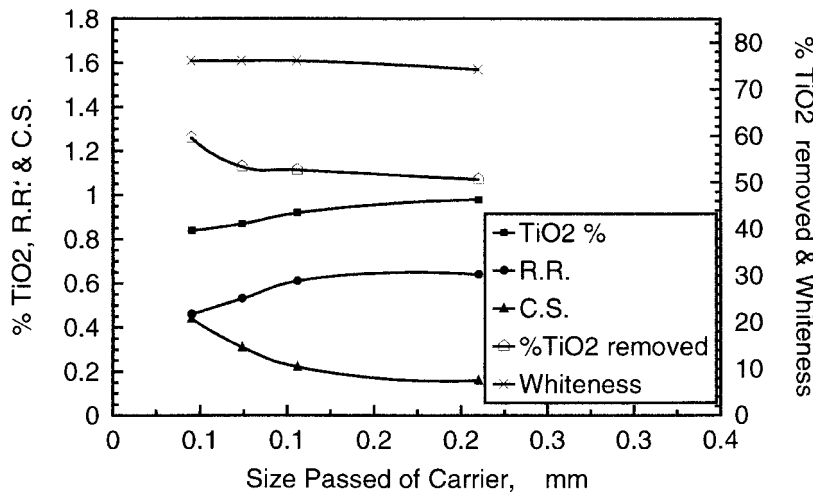


Fig. 2. Effect of grain size of the carrier. Amount of carrier 83.33 kg/ton, sodium silicate 1kg/ton, oleic acid 1kg/ton, pH 10.5, conditioning time 20 min

Classification of the finer size fraction (-0.045) into its sub-sieve sizes showed a further improvement in the grade of the obtained concentrate where the TiO₂ content was decreased to 0.61%, with improving the whiteness to about 90, when the size fraction -25 +10 μm was used as a carrier. At such conditions the C.S. reached its highest value (~0.46) while that of R.R. reduced to its minimum value (0.40) (Fig. 3).

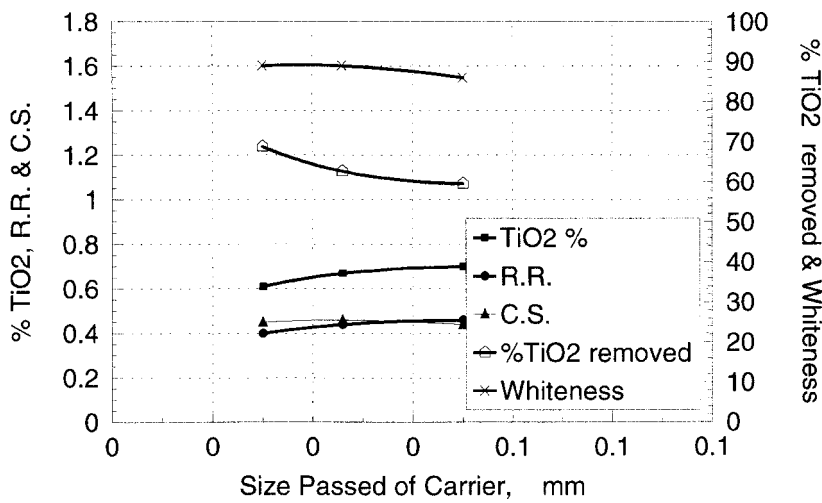


Fig. 3. Effect of grain size of the carrier in the sub-sieve range. Amount of carrier 83.33 kg/ton, sodium silicate 1kg/ton, oleic acid 1kg/ton, pH 10.5, conditioning time 20 min

Since aggregation can be expected to occur in the system, the effect of carrier amount and its size on anatase flotation can be explained by considering possible effects of them on the aggregation process itself. Wang and Somasundaran (1980) proposed the following relationship for calcite as a carrier

$$C = aN$$

where C is the pulp density (i.e., amount of solid per cubic centimeter), N is the particle concentration (i.e., number of particles per cubic centimeter), and a represents the weight of individual particles (gm/particle)

Assuming that the particles are spherical, a can be further expressed as

$$a = 4/3\pi r^3 \rho$$

where r is the radius of the particles and ρ is the density of the particle.

Since carrier amount, C , was kept constant, particle concentration, N , would be expected to decrease with increase in particle size raised to the third power. Since collision rate is a function of particle concentration, if carrier size is increased at constant carrier amount, collision rate can be expected to decrease and this in turn can be expected to lead to a decrease in anatase removal in the form carrier–anatase aggregates (Wang and Somasundaran, 1980)

Probability of effective aggregation is governed also by the rate of breakdown of aggregates. The rate of de-aggregation is known to be dependent upon stirring speed and particle size. When particles larger than a particular size limit are used as carrier, the shear force can break down the aggregates especially at very high speed and effective aggregation will thus be negligible. It is likely that such de-aggregation is responsible for the relatively high TiO_2 content ($\approx 0.98\text{--}0.92\%$) when the size of the carrier is increased to $-0.21 + 0.106$ and $-0.106 + 0.074$ mm.

CONCLUSIONS

The carrier flotation technique can be successively applied for separation of anatase impurities from a kaolin pre-concentrate. In this technique the amount and grain size of the carrier could determine the performance of the flotation process. These carrier particles increase the aggregation rate of carrier–anatase aggregates, instead of anatase–anatase ones in its absence, thereby facilitating their rate of collision with air bubbles and consequently improve the efficiency of the flotation process. Moreover, the long conditioning time (35 min) required in conventional froth flotation can be significantly reduced to 20 min in the carrier flotation technique. Such reduction in conditioning time will decrease the power consumption needed for the process.

The best conditions for carrier flotation of kaolin are 83.3 kg/ton of limestone with grain size of $-25 +10 \mu\text{m}$, an impeller conditioning speed 2500 r.p.m., impeller flotation speed 2000 r.p.m., conditioning time of pulp with sodium silicate and oleic acid 25 and 20 min respectively, pH 10.5, and dosage of each of sodium silicate and oleic acid 1 kg/ton. Application of these conditions for upgrading of kaolin gave a concentrate of 0.61% TiO_2 only with a degree of whiteness ~ 90 from a feed containing 1.52% TiO_2 . This grade of concentrate is better than that obtained before with conventional froth flotation (0.68% TiO_2 with a whiteness of 78).

REFERENCES

- Abdel-Khalek N. A., Arafa M. A., Hassan, F., 1996, *Froth flotation of ultrafine Egyptian kaolin*, 6th International Mineral Processing Symposium, Kusadasi, Turkey, 24–26 Sept., [In] *Changing Scopes in Mineral Processing*, (Eds.), Mevlut Kemal, Vedat Arslan, Ali Akar and Mehmet Canbazoglu, Balkama, 395–400.
- CHANDER S., 1978, *Recent developments in floatability of fine particles – A review*, Trans. Indian Institute of Metals, 31, 12.
- CHIA Y. H., SOMASUNDARAN P., 1983, *Carrier flotation of anatase from clay and its physicochemical mechanisms* [In:] *Ultrafine grinding and separation of industrial minerals*, S. G. Malghan (Ed.), AIME, New York, Chapter 12, 117.
- Industrial Minerals, 1971, *Kaolin in the USA. Growth in paper coating revolutionizes the industry*, 9–25.
- MURRAY H. H., 1963, *Mining and processing industrial kaolins*, Georgia Mineral News Letter, 16, 3–11.
- TRAHAR W. J., WARREN L. J., 1976, *The floatability of very fine particles. A Review*, International J. Miner. Process., 3, 103–131.
- WANG Y. C., SOMASUNDARAN P., 1980, *A study of carrier flotation of clay* [In:] Somasundaran (Ed.) *Fine Particle Processing*, Published by AIME-SME, New York, 2, 1112–1128.
- WOODBURN E. T., KING R., COLBORN R., 1971, *The effect of particle size distribution on the performance of a phosphate flotation process*, Metall. Trans., 2, 3163–3174.
- YOUSSEF A. A., (Principal Investigator), 1994, Final Report, *Up-grading of Egyptian kaolin to meet specification for paper and ceramic industries*, STC, Academy of Scientific and Technology, Cairo, Egypt.

Abdel-Khalek N.A., Hassan F., Arafa M.A., Flotacja nośnikowa egipskiego kaolinu o ultradrobny uziarnieniu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 265–273 (w jêz. angielskim)

Celem tej pracy jest określenie możliwości zastosowania flotacji nośnikowej do usuwania anatazu występującego w egipskich wstępnych koncentratkach kaolinowych o uziarnieniu $\sim 80\%$ ziarn poniżej $2 \mu\text{m}$, aby koncentrat ten mógł być odpowiedni do produkcji papieru i ceramiki ozdobnej. W badaniach zastosowano krzemian sodu jako depresant i kwas olejowy jak kolektor. Jako nośnika użyto wapnia. Wyniki okazały, że rozmiar ziarn nośnika determinuje efektywność badanego procesu flotacji nośnikowej a znaczny wzrost jakości koncentratu otrzymano poprzez zmniejszenie rozmiaru ziarn nośnika. Zawartość procentowa TiO_2 malała do minimum tj. do 0.6% w porównaniu do 1.52% w nadawie, gdy użyto nośnika o wymiarach ziarn $-25 +10 \mu\text{m}$. Przy optymalnym rozmiarze ziarn nośnika stopień białości kaolinu osiągał najwyższą wartość (90) w porównaniu do 56 dla nadawy. W tym samym czasie ilość nośnika we flotacji nie miało wpływu na jakość produktu końcowego. Wyniki badań pokazały, że proces flotacji nośnikowej może dostarczyć koncentratów o zawartości TiO_2 podobnej do zawartości w koncentratkach otrzymywanych we flotacji pianowej w obecności

octanu wapnia jako aktywatora ale flotacji nośnikowa ma tę przewagę, że redukuje długi czas agitacji pulpy z reagentami przy wzbogacaniu konwencjonalnym. Przedyskutowano również mechanizm flotacji nośnikowej.

YURI DEREVYANKIN*, NONNA IVANOVA*, LYUDMILA DEREVYANKINA*

GOLD IN POTASH ORES OF THE STAROBIN DEPOSIT

Preliminary investigations were conducted to evaluate gold content in the potash ores of the Starobin deposit in Belarus. The composition of potash ores is: KCl (22–27%); NaCl (63–74%) and insoluble residue (ir), (4–10%). Reserves of salt ores in Belarus are approximately equal to a few billion tons. Samples of ores and various products including undersize of arch screens, over- and underflow of hydrocyclones, mill discharges, concentrates and tailings of flotation, and products from a slime pond of three flotation plants were analyzed. Also samples from a hallurgic (saline) plant processing including raw ore, pile tailings, product from a slime pond, and residua of thickeners were examined. The samples were screened with a 2 or 0.8 mm sieve and processed using a Knelson-7.5 centrifugal concentrator and hand pans. The light and heavy fractions were separated in bromoform. Free gold in the heavy fraction was analyzed with a microscope. The size of gold particles was determined and the microprobe analysis was carried out. The gold content was determined in all products of the processing of the potash ores and their salt solutions by means of the fire assay and combined fire assay-emission analysis. It was shown that the free gold particles size is from 25 to 250 microns and the shape of the particles is plate-like. The fineness of gold was very high and silver, copper and palladium represented the main admixtures. These complex investigations permitted to detect gold in potash ores. Its concentration was considerably higher than the content of gold in the Earth's crust (clarke) and directly depended on the volume of insoluble residue in ores. Similarly to gold, increased concentration of silver were detected in the ores.

INTRODUCTION

Prospecting of mineral deposits containing precious metals represents an important task for Belarus. During estimation of the mineralogical potential of Belarus, specialists of the BelGEO (Belarus State Geological Company) company found mineralogical indicators of gold presence in potash ores in the Starobin deposit. In this paper results of mineralogical, technological, and analytical investigations of gold present in the potash ores and products of their processing are described.

*Belarus State Geological Company, Kuprievicha 7, 220-141Minsk, Belarus.

MATERIAL AND METHODS

Flotation and hallurgy are used to process potash ores of the Starobin deposit. Hallurgy is a processing method based on different solubility of potassium chloride (KCl) and sodium chloride (NaCl) with temperature. The flotation process consists of crushing, preliminary classification, grinding, several steps of slime removal, flotation, dehydration, drying, while hallurgy process includes crushing, dissolving, slime removal, clarifying, vacuum crystallisation, and drying of a concentrate. The raw potash ores and all main products of their processing such as undersize of arch screen of preliminary and control classification, mill discharge, over- and underflows of a hydrocyclone, concentrate and tailings of the flotation, slime thickener discharge, as well as the material taken from a slime pond, were investigated. The first stage of investigation was extraction of free gold and determination of its content by the gravity separation of all processing products listed above. Forty one samples were selected with a volume ranging from 20 to 400 dm³. They were classified by means of 10, 2 or 0.8 mm screens in the water medium with partially dissolved material.

A laboratory centrifugal concentrator (Knelson-7.5) and pan gravity trap manufactured by Knelson (Canada) were used for quantitative determination of free gold. Concentrates produced by 157 runs were separated into light and heavy fractions in bromoform. Then, the samples of heavy fractions were investigated by quantitative mineralogical analysis under a microscope to determine the presence of free gold particles. A second step of investigations included a quantitative determination of gold in 104 samples of raw ores and products of their processing using the fire assay method and combined fire assay-emission analyses.

DISCUSSION

Table 1 shows that free gold was recovered practically from all samples taken from potash ores and the products of their processing. Its highest concentration was found at the flotation plants in the raw ore, hydrocyclone overflow and underflow, product from the slime pond, and hydroseparator discharge. In the samples taken from the hallurgic plant a great number of gold particles was recovered from the raw ore, product from the slime pond, salt slime, and dissolver residuum.

The size of recovered gold particles was from 25 to 250 micrometer. If we divide particles into three sizes (in micrometer): very small (100–250), fine (50–100), and dust-like (10–50), then we can say that fine gold occurred most frequently. The gold particles were in the form of plate, wire, fibre, and wad-shaped flattened crystals. They were yellow, light-yellow, and brown-yellowish in color. Thin layers and spots of hydrous ferric oxides and carbonate rims were visible on the surface of gold particles. The gold particles were not in the form of nodules because their nodule form was

poorly developed. Gold particles with glossy surface were seldom encountered. To check the chemical composition of individual particles of gold, selected grains were subjected to a microprobe analysis and the results are given in Table 2.

The results of analysis, shown in Table 2, confirm the presence of free gold in the processing products of all plants and show that gold is very pure because its fineness is very high. Silver, copper and palladium apparently form intermetallic compounds with gold while other elements probably come from impurities on gold surface and reflect, to some extent, the surrounding rocks composition. According to the results of investigations, liberated gold in the samples is present mainly as fine (dust) particles which are flattened or plate-like. This is probably the reason why gold is difficult to recover by traditional methods and therefore it requires special equipment and beneficiation methods.

Table 1. Results of mineralogical analysis of gold in potash ores and products of their processing Hallurgy

No.	Product name	Number of gold particles in the sample		
		Flotation		
		min.	max.	
1	Raw ore	70	517	460
2	Mill discharge	120	138	–
3	Hydrocyclone overflows	200	640	–
4	Hydrocyclone underflows	18	458	–
5	Undersize of arch screens	26	319	–
6	Flotation concentrate	50	250	–
7	Waste pile tailings	45	94	10
8	Hydroseparator discharge	450	538	–
9	Slime thickener discharge	125	433	320
10	Product from a slime pit	253	524	800
11	Dissolver residuum	–	–	675
12	Salt slime	–	–	588

Table 2. Composition of free gold according to the microprobe analysis data

Number of determinations	Standard of fineness (%)	Content of chemical elements, %								
		Au	Ag	Cu	Pd	Fe	Ti	Mg	Al	Ca
16	973.4	97.2	3.28	0.088	0.066	0.03	0.049	0.048	0.036	0.034

The results of the fire assay and combined fire assay-emission analyses show that gold was present practically in all processing products of potash ores (Table 3). Its

content in ores follows the logarithmic-normal law of the distribution with the average value of 0.08 ppm and mean error equal to ± 0.023 ppm. The gold content in the processing products is approximately at the same level, which indicates an absence of the metal concentration at the individual stages of the potash ores beneficiation.

Table 3. Average gold content in potash ores and processing products at different stages of the Belaruskalii Industrial Company

No.	Product name	Number of analysis	Average content (the numerator), the contents interval (the denominator), ppm
1	Raw ore	18	0.08/(0.02–0.0340)
2	Products of the ore classification including:	15	0.052/(0,02–0.14)
	undersize of arch screens	10	0.056/(0.02–0.14)
	mill discharges	5	0.044/(0.02–0.06)
3	Products of desliming including:	25	0.068/(0.02–0.22)
	underflow of hydrocyclone	9	0.065/(0.03–0.14)
	overflow of hydrocyclone	5	0.052/(0.04–0.08)
	discharge of hydroseparators	3	0.12/(0.02–0.22)
	overflow of hydroseparators	2	0.03/(0.02–0.04)
	discharge of slime thickener	6	0.77/(0.020–0.2)
4	Products from a slime pond	6	0.083/(0.04–0.14)

According to the data of different authors (Zvereva,1997; Nekrasov,1991) the clark and average gold contents in sedimentary rocks range from 0.001 to 0.057 ppm and in halogen compounds from 0.00162 to 0.024 ppm. Investigations of gold content in the potash ores of the Verkhnekamskoye deposit, carried out by specialists of the „Giredmet” Institute (Moscow, Russia) showed that the mean gold content is in the range from 0.062 to 0.105 ppm. A comparison of received average content of gold with the values given above shows that the gold content in potash ores of the Starobin deposit (Belarus) exceeds the gold clark and is comparable with the gold content in the Verkhnekamskoye deposit in Russia. A comparison of the average gold contents and the insoluble residue (ir) in ores of four Starobin enterprises permitted to reveal a direct correlation between them (Fig. 1). Namely, the gold concentration in ores increases with the increase of ir. Taking into account the accumulation of the main mass of the insoluble residue (up to 65%) in slimes and the data mentioned above, it can be concluded that a considerable part of the liberated gold enters the slime pit.

An increased content of silver and the presence of platinum and palladium were also detected by the combined fire assay-emission analysis. It considerably increases perspective of recovery of gold and other precious metals from the potash ore of the

Starobin deposit. According to the data of Smetannikov and Kudryashov (1995), the Verkhnekamskoye deposit also contains increased concentrations of silver and metals of the platinum group.

Technological investigations on potash ores of the Verkhnekamskoye and Starobin deposits, carried out by Matyushev and Zubinin („Giredmet”, Moscow, 1997) confirmed the existence of non-liberated form of gold. Results of experiments with saline solutions showed that gold is present in the potash ores in Belarus, and that gold easily passes into aqueous solutions from evaporation residues.

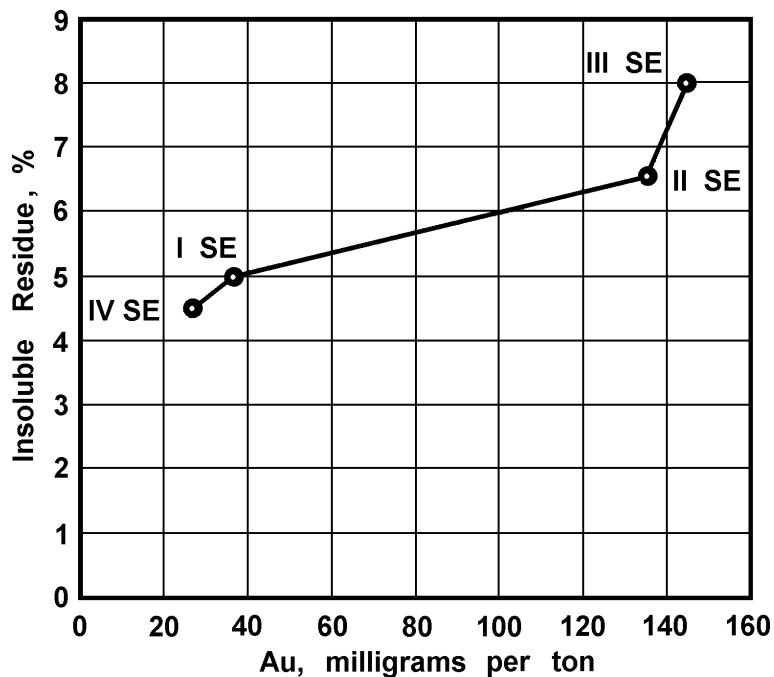


Fig. 1. Relationship between insoluble residue and gold content for potash ore of the Soligorsk Enterprises (I–IV SE), Belarus

Approximate calculations of the metal balance indicate that the content of other forms of gold considerably prevails over the content of the gold which can be processed by gravity separation. Situation with silver is similar. The concentration of silver in the evaporated residues reaches a few grams per ton.

CONCLUSIONS

The investigation of the potash ores of Belarus and products of their processing showed that the gold and silver are present there in increased quantities. The results point to a new non-traditional source of precious metals in the Pripyat Salt Basin. However, the presence of the precious metals as fine particle requires a development of special technological schemes for the estimates of the commercial value of gold- and silver-bearing content of the potash ores of Belarus.

REFERENCES

- NEKRASOV I.YA., 1991, *Geochemistry, mineralogy and genesis of gold-bearing deposits*, Moscow. Nauka Edition, 302 (in Russian).
- SMETANNIKOV A.F., KUDRYASHOV A.I., 1995, *On a possibility of gold and silver recovery from the Verkhnekamskoye deposit of potassium salts*, *Rudy i Metally*, No.5, 118–120 (in Russian).
- ZVEREVA E.A., 1977, *Clarke contents of gold in rocks of different geotectonic provinces*, *Obzor, Geologiya, Metody poiskov i razvedki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh*, Moscow., VIEMS, 54 (in Russian).
- MATYUSHEV, ZUBININ, 1997, Private communication.

Derevyankin Yu, Ivanova N., Derevyankina L., Złoto w złożu soli potasowych Starobin na Białorusi. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 275–280 (w jęz. angielskim)

Głównymi składnikami surowca solnego ze złoża Starobin na Białorusi są KCl (22–27%), NaCl (63–74%) oraz składniki nierozpuszczalne (4–10%). Zasoby tego typu złóż na Białorusi oceniane są na kilka mld Mg soli. W pracy przebadano szereg produktów zakładu wzbogacania rudy solnej, takich jak: produkt podsitowy sita łukowego, przelew i wylew hydrocyklonu, wylew młyna, koncentrat i odpad flotacji oraz osady ze stawu osadowego, w którym deponowane są muły z trzech zakładów flotacyjnych. Przebadano także próbki produktów z zakładu warzelniczego: nadawę (sól surową), odpady ze składowiska, muły z osadnika i wylew zęszczacza. Próbki do badań przesiewano przez sita o oczkach 2.0

i 0.8 mm i poddawano wzbogacaniu na wzbogacalniku odśrodkowym Knelson-7.5 oraz na ręcznej misce do płukania złota. Otrzymane frakcje lekkie i ciężkie rozdzielano w bromoformie. W wydzielonych frakcjach minerałów ciężkich oznaczano ziarna złota metodą mikroskopowo. Ich skład chemiczny określano przy pomocy mikrosondy. Ponadto we wszystkich produktach przeróbki rudy potasowej a także w ich roztworach solnych określano zawartość złota metodą kupelacyjną oraz kombinacją metody kupelacyjnej i spektrometrii emisyjnej. Stwierdzono, że wolne ziarna złota występują w postaci płaskich łuseczek o rozmiarach 25–250 μm. Ziarna złota były wysokiej czystości choć stwierdzano w nich domieszki srebra, miedzi i palladu. Przeprowadzone badania pozwoliły oszacować zawartość złota w złożu soli potasowej. Jest ona znacząco wyższa od przeciętnego rozproszenia tego metalu w skorupie ziemskiej i ściśle zależy od zawartości nierozpuszczalnych składników w surowcu solnym. Stwierdzono także podwyższoną zawartość srebra w badanym surowcu.

G.S. HANSFORD*

STUDIES ON THE MECHANISM AND KINETICS OF BIOLEACHING

In the past five years significant advances have been made in understanding the mechanism by which the bioleaching of sulphide minerals occurs. Kinetic models based on the proposed mechanism are being used successfully to predict the performance of continuous bioleach reactors. The measurement of oxygen and carbon dioxide consumption rates together with the measurement of redox potentials, has led to this further elucidation of the mechanism of bioleaching of sulphide minerals and enabled the kinetics of the sub-processes involved to be determined separately. It has been shown that bioleaching involves at least three important sub-processes. The primary attack of the sulphide mineral is a chemical ferric leach producing ferrous iron.

The first two sub-processes of chemical ferric reaction with the mineral and bacterial oxidation of the ferrous iron are linked by the redox potential. The sub-processes are in equilibrium when the rate of iron turnover between the mineral and the bacteria is balanced. Rate equations based on redox potential or ferric/ferrous-iron ratio have been used to describe the kinetics of these sub-processes.

The kinetics of bacterial ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* have been determined over a range of expected operating conditions. Also the chemical ferric leach kinetics of pyrite have been measured under conditions similar to those in bioleach systems. The kinetics have been described as functions of the ferric/ferrous-iron ratio or redox potential which enables the interactions of the two sub-processes to be linked at a particular redox potential through the rate of ferrous iron turn-over. The use of these models in predicting bioleach behaviour for pyrite presented and discussed. The model is able to predict which bacterial species will predominate at a particular redox potential in the presence of a particular mineral, and which mineral will be preferentially leached. The leach rate and steady state redox potential can be predicted from the bacterial to mineral ratio. The implications of this model on bioleach reactor design and operation are discussed.

Using these rate equations it is possible to predict the steady state redox potential and sulphide mineral conversion in a continuous bioleach reactor. The model successfully predicts laboratory data and is being tested against data from pilot-plant and full-scale bioleach systems.

Using 16S rDNA techniques, it has been shown that in pyrite–arsenopyrite bioleach reactors, the iron oxidizer, *Leptospirillum ferrooxidans* and the sulphur oxidizer, *Thiobacillus caldus* predominate. No *Thiobacillus ferrooxidans* could be detected. These observations are in agreement with the predictions from the kinetics and the electrochemical mechanism of ferric leaching of sulfide minerals.

*Gold Fields Mineral Bioprocessing Laboratory, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, Rondebosch 7701, South Africa.

INTRODUCTION

The bioleaching of copper has been practiced for some time from copper bearing sulfide ore and waste in dumps (Murr, 1980). More recently heap leaching has been used for copper bioleaching and the pretreatment of arsenical refractory gold ores (Schnell, 1997, Brierley, 1997). The biooxidation of arsenical gold-bearing concentrates in large stirred tank bioreactors has been practiced since 1984 with several large plants in different parts of the world (Dew et al., 1997; and Miller, 1997). The design of these has been based on the use of the empirical logistic equation to describe the kinetics of bioleaching (Pinches et al., 1988; Hansford and Miller, 1993; Dew, 1995). However recent work by Boon (1996) has led to the development of a mechanistically based model for bioleaching (Boon et al., 1995; Hansford, 1997). This model predicts the kinetics of bioleaching, explains the microbial selection which takes place in bioleach systems and is the basis for the derivation of a performance equation for continuous bioleach reactors. The predictions of the model are in accordance with microbial identification using 16S rDNA techniques and the electrochemistry of the ferric leaching of sulfide minerals (Rawlings et al., 1998). This paper will review these recent developments.

BACKGROUND

The use of degree-of-reduction balances (Roels, 1983) coupled with off-gas analysis for the measurement of oxygen and carbon dioxide utilisation rate has been developed by Boon (1996) in order to measure bacterial concentration ($\text{mole C}\cdot\text{l}^{-1}$) and pyrite concentration in bioleach systems. These measurements have proved difficult in the past. The activity of the bacteria was determined as the specific rate of oxygen utilisation ($\text{mole O}_2\cdot(\text{mole C})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) and was measured either from off-gas analysis in the bioreactors or off-line in a biological oxygen monitor.

By staged additions of pyrite at four hourly intervals to a batch bioleach, Boon et al. (1995) were able to measure the specific rate of oxygen utilisation, q_{O_2} , as a function of ferric/ferrous-iron ratio or redox potential. The oxygen rate was also related to the amount of pyrite present as the pyrite specific rate, v_{O_2} . The results of a typical run are shown in Fig. 1, where it can be seen that q_{O_2} decreases with increasing ferric/ferrous-iron ratio or redox potential while v_{O_2} increases. Samples of the bacteria were taken from the batch and the pyrite removed by centrifugation and the specific rate of oxygen utilisation measured in the off-line respirometer, BOM, using ferrous iron medium. The specific rate of oxygen utilisation, q_{O_2} , could be measured over a wider range of ferric/ferrous-iron ratios than for the pyrite batch, but over the region where ranges overlapped, the data for the pyrite- and ferrous iron-grown bacteria coincided, as shown in Fig. 2. From this it was concluded that in both cases ferrous

iron was the primary substrate, and that the bioleaching of pyrite occurs as a two-step mechanism involving the chemical ferric leaching of the pyrite and the bacterial oxidation of the ferrous iron produced, back to the ferric form.

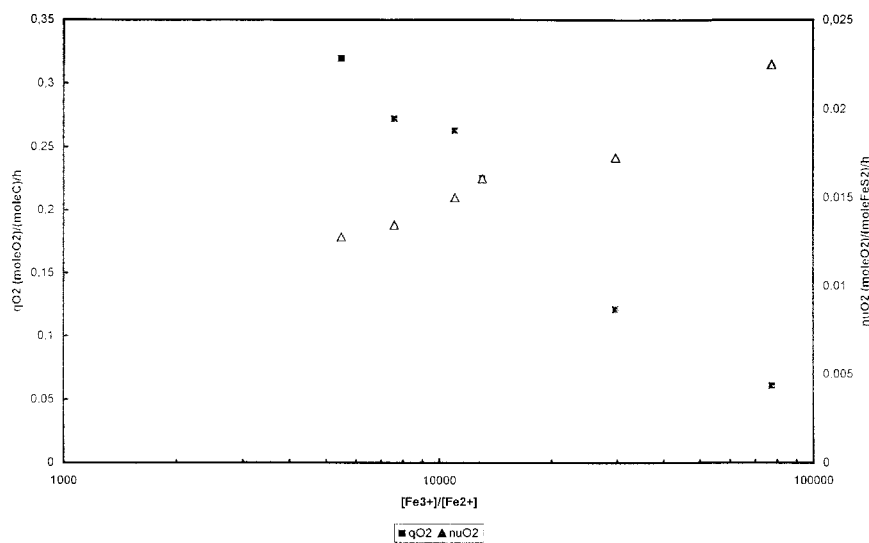


Fig. 1. Bacterial and pyrite specific oxygen utilisation rates as functions of the ferric/ferrous-iron ratio for the bioleaching of pyrite ($2\text{--}20\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) by *Leptospirillum ferrooxidans* ($25\text{--}100\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) and total iron $2.4\text{--}5.0\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ pH = 1.6, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

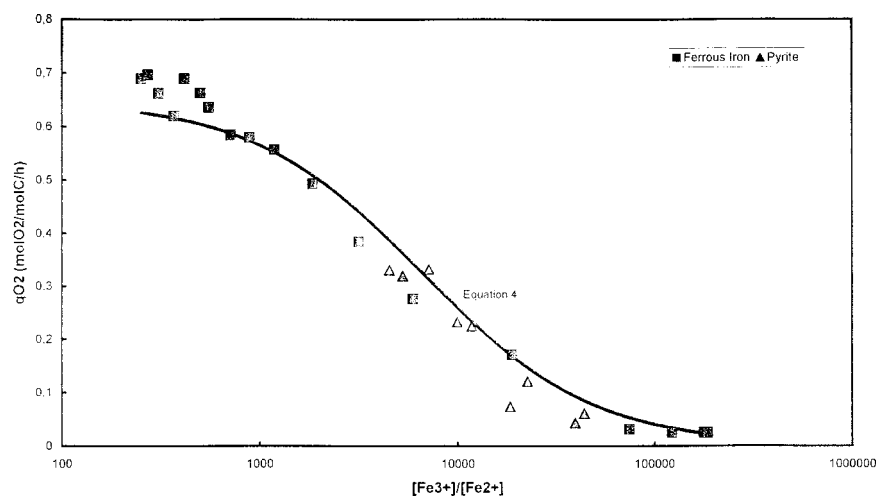
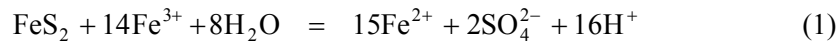
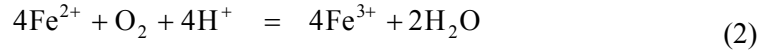


Fig. 2. Specific oxygen utilisation rates of pyrite and ferrous iron grown *Leptospirillum ferrooxidans* as a function of ferric/ferrous-iron ratio together with the prediction of Eq. (5)

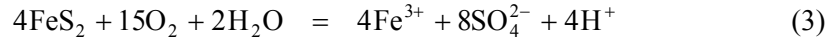
The reactions involved are:



and



Boon (1996) has described the kinetics of the overall process



in terms of the pyrite specific oxygen utilisation rate as a function of the ferrous/ferric-iron ratio of the form:

$$v_{\text{O}_2} = \frac{-r_{\text{O}_2}}{[\text{FeS}_2]} = \frac{v_{\text{O}_2}^{\max}}{1 + B \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}} \quad (4)$$

and the specific oxygen utilization rate of the bacterial ferrous oxidation sub-process can be expressed as a simplified form of that previously used for inhibited Michaelis-Menten kinetics (Jones and Kelly, 1983):

$$q_{\text{O}_2} = \frac{-r_{\text{O}_2}}{c_X} = \frac{q_{\text{O}_2}^{\max}}{1 + K \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}} \quad (5)$$

Boon (1996) has reported the following values for the kinetic constants: $v_{\text{O}_2}^{\max} = 0.025 \text{ h}^{-1}$, $B = 0.00045$ and $q_{\text{O}_2}^{\max} = 1.7 \text{ h}^{-1}$, $K = 0.0005$ for the bioleaching of pyrite by *Leptospirillum*-like bacteria and $q_{\text{O}_2}^{\max} = 2.2 \text{ h}^{-1}$, $K = 0.05$ for ferrous iron oxidation for a pure culture of *Thiobacillus ferrooxidans*.

THE MECHANISM AND KINETICS OF SULFIDE MINERAL BIOLEACHING

The two sub-processes are linked at pseudo steady state by equating the rate of ferrous iron production from the chemical ferric leach reaction to the rate of consumption of ferrous iron by the bacteria. In order to do this, the kinetics of the two sub-processes must be rewritten for ferrous iron production and utilization in terms of the rate of ferrous iron production per unit surface area of the pyrite particles as:

$$v_{Fe^{2+}} = \frac{-r_{Fe^{2+}}}{[FeS_2]} = \frac{v_{Fe^{2+}}^{\max}}{1 + B \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}} \quad (6)$$

and the specific rate of bacterial ferrous iron oxidation:

$$q_{Fe^{2+}} = \frac{-r_{Fe^{2+}}}{c_X} = \frac{q_{Fe^{2+}}^{\max}}{1 + K \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}} \quad (7)$$

so that at a particular pyrite and bacterial concentration the pseudo steady state will be defined by:

$$\frac{v_{Fe^{2+}}^{\max} [FeS_2]}{1 + B \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}} = r_{Fe^{2+}, \text{chem}} = -r_{Fe^{2+}, \text{bact}} = \frac{q_{Fe^{2+}}^{\max}}{1 + K \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}} \quad (8)$$

where it is possible to express the ferric/ferrous-iron ratio in terms of the redox potential using the Nernst equation as:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \exp\left(\frac{E_h - E_0}{\frac{RT}{nF}}\right) \quad (9)$$

Using the stoichiometry of Eqs. (1) and (2), the following values for the ferrous iron based kinetic constants can be obtained from Boon's oxygen based values $\zeta_{Fe^{2+}}^{\max} = 0.0067 \text{ h}^{-1}$,

$B = 0.00045$, $q_{Fe^{2+}}^{\max} = 6.8 \text{ h}^{-1}$, $K = 0.0005$ for the bioleaching of pyrite by *Leptospirillum*-like bacteria and $q_{Fe^{2+}}^{\max} = 8.8 \text{ h}^{-1}$, $K = 0.05$ for ferrous iron oxidation for a pure culture of *Thiobacillus ferrooxidans*. Although it is known that *Thiobacillus ferrooxidans* can also oxidize sulphur and sulphur moieties for the purpose of simulation, it is assumed that this is not the rate controlling sub-process in this system.

Figure 3 shows the rates of ferrous iron generation by ferric leaching of pyrite and ferrous consumption by *Leptospirillum ferrooxidans* and *Thiobacillus ferrooxidans*. The curves are plotted for a concentration of $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ of +53 –75 μm pyrite and for bacterial concentrations of $150 \text{ mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ at a total iron concentration of $12 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. The point of intersection of the curves represents the pseudo-steady state giving the rate of ferrous iron turn-over and the redox potential. It can be seen that for the bioleaching of pyrite that the ferric leach curve intersects the bacterial ferrous oxidation curve of

Leptospirillum ferrooxidans at a higher rate of ferrous turnover than *Thiobacillus ferrooxidans* and therefore *Leptospirillum ferrooxidans* will be dominant species. This has been confirmed by Rawlings (1995) who has found that *Leptospirillum ferrooxidans* predominates in the bioreactors of the GENCOR BIOX® process treating an arsenopyrite-pyrite concentrate.

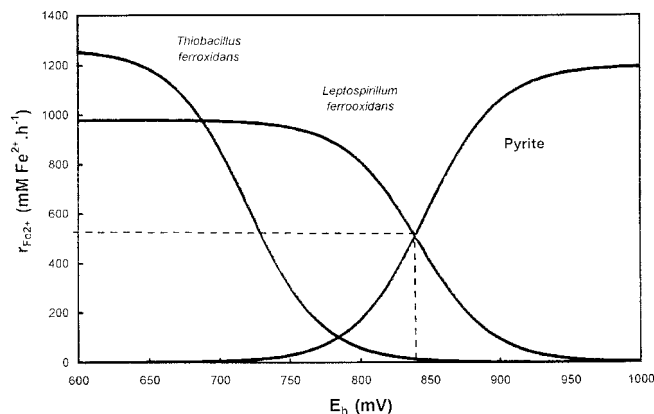


Fig. 3. Predicted rate of ferrous iron production by ferric leaching of $-53 + 75 \mu\text{m}$ pyrite at $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ together with the predicted rate of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* at $150 \text{ mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ as functions of the redox potential. The predictions are made using Eq. (8) with the kinetic constants found by May et al. (1997), Boon (1996), van Scherpenzeel (1997)

The point of intersection of the chemical and bacterial curves, defines the pseudo-steady state redox potential and the rate of ferrous iron turn-over, which can be related stoichiometrically to the rate of pyrite bioleaching. The intersection point depends on both the concentration of bacteria and active surface area concentration of the pyrite. In this way the model presented here can be related to those which are based on a bacteria-to-mineral ratio, $c_X/[\text{FeS}_2]$ (Boon, 1996). As the bacterial concentration and/or the surface area concentration change the redox potential and overall pyrite bioleaching rate will change accordingly.

In the bioleaching of sulphide minerals which have lower rest potentials, the ferric leach curve will intersect the bacterial curves at a lower redox potential where the ferrous iron oxidation rate of *Thiobacillus ferrooxidans* may be higher than that of *Leptospirillum ferrooxidans* and then it may dominant.

According to this two-step mechanism for sulphide mineral bioleaching it is possible to determine the kinetics of the chemical and bacterial sub-processes independently and then use the kinetic constants so derived to predict both the steady state and dynamic performance of bioleach systems. Recent work on the purely chemical ferric leaching of pyrite by May et al. (1997) has shown that the values for $\xi_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}}$ and B agree with those obtained from the data of Boon et al. (1995), for the bioleaching of pyrite. The dependence of the bacterial kinetics on redox potential is

consistent with the chemiosmotic theory of Ingledew (1982), while the dependence of the ferric leach kinetics on redox potential is in accord with electrochemical theory. The existence of a two-step mechanism for the bioleaching of sulphide minerals has a number of important implications for the modelling of bioleaching, viz.,

- i) the overall process can be reduced to a number of independent sequential and/or parallel sub-processes,
- ii) each of these sub-processes can be studied separately,
- iii) the results of the above can be used to predict the performance of bioleaching operations for a variety of different minerals, bacteria and operating conditions.

MODELING THE PERFORMANCE OF CONTINUOUS BIOLEACH REACTORS

In a continuous bioreactor at steady state it can be shown that the growth rate of the micro-organisms is equal to the dilution rate, D , or reciprocal of the residence time, $1/\tau$.

$$\mu = D = \frac{1}{\tau} \quad (10)$$

If it is assumed that the specific growth rate of the bacteria is directly related to the specific rate of ferrous iron oxidation via a yield constant, $Y_{\text{Fe}^{2+}\text{EX}}^{\text{max}}$, then:

$$q_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\mu}{Y_{\text{Fe}^{2+}\text{X}}^{\text{max}}} = \frac{D}{Y_{\text{Fe}^{2+}\text{X}}^{\text{max}}} \quad (11)$$

Substituting for $q_{\text{Fe}^{2+}}$ from Eq. (7) and solving for the ferric/ferrous iron-ratio gives:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{Y_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}} q_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}} \tau - 1}{K} \quad (12)$$

and using the Nernst equation this can be expressed as redox potential.

This applies to completely mixed bioreactor at steady state provided there is no retention of biomass in the bioreactor. It therefore applies to a bioreactor being fed with pyrite and it can be seen that the steady state ferric/ferrous-iron ratio or redox potential is not dependent on the concentration of pyrite in the feed but only on the residence time. This is analogous to the behaviour of a chemostat (Schuler and Kargi, 1992).

From the stoichiometry of Eq. (1), the rate of pyrite leaching is related to the rate of ferrous iron production rate by that reaction as:

$$r_{\text{FeS}_2} = \frac{1}{15} r_{\text{Fe}^{2+}} = -\frac{1}{15} \xi_{\text{Fe}^{2+}} \alpha [\text{FeS}_2] \quad (13)$$

A steady state pyrite balance over the bioreactor gives:

$$F([\text{FeS}_2]_{\text{in}} - [\text{FeS}_2]) = Vr_{\text{FeS}_2} \quad (14)$$

so that the pyrite concentration leaving the bioreactor is given by:

$$[\text{FeS}_2] = \frac{15[\text{FeS}_2]}{15 + 15B \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] - \alpha\tau\xi_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}}}} \quad (15)$$

and the pyrite conversion by

$$X_{\text{FeS}_2} = \frac{[\text{FeS}_2]_{\text{in}} - [\text{FeS}_2]}{[\text{FeS}_2]_{\text{in}}} = \frac{15B \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] - \alpha\tau\xi_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}}}}{15 + 15B \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] - \alpha\tau\xi_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}}}} \quad (16)$$

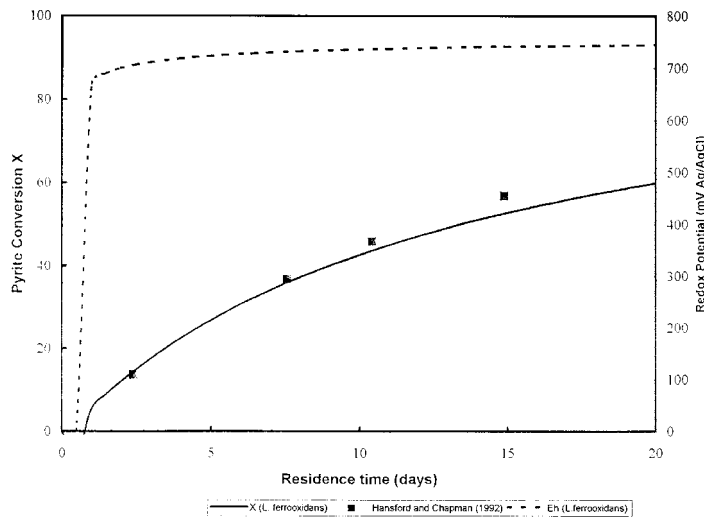


Fig. 4. Predicted (Eq. (16)) and measured conversions (Hansford and Chapman, 1992) of pyrite in a continuous bioleach reactor

Substituting the ferric/ferrous-iron ratio from Eq. (12) into Eq. (16) shows that the pyrite conversion is also a function of only the residence time in the bioreactor and the rate constants and particle size distribution of the pyrite.

Unfortunately at the time of writing there was only one set of continuous pyrite bioleaching data available (Hansford and Chapman, 1992). This was obtained in a laboratory-scale, 5-litre continuous bioleach reactor using a culture thought to be *Thiobacillus ferrooxidans* and a pyrite flotation concentrate from Crown Mines, South

Africa. For the 53–75 μm size fraction for steady state pyrite conversions were obtained. No redox potential data are available. The results are compared with the predictions of Equation (16) using kinetic constants obtained for the bioleaching of 53–75 μm size fraction pyrite flotation concentrate from Prieska Copper Mine, Copperton, South Africa by Boon (1996) and confirmed for the abiotic ferric leaching of the same concentrate by May (1997). The kinetic constants for the bacterial oxidation of ferrous iron oxidation used were those obtained for *Leptospirillum ferrooxidans* by van Scherpenzeel (1997). The predicted and actual conversions are shown in Fig. 4. The agreement between the prediction and the experimental data is remarkable particularly when considering that the pyrite concentrates are from different sources and that the bacteria used by Hansford and Chapman (1992) were unidentified and thought to be *Thiobacillus ferrooxidans*. However in retrospect it is reasonable to assume that the bacteria which would predominate in a continuous culture growing on pyrite would be *Leptospirillum ferrooxidans*.

CONCLUSIONS

The two-step mechanism for bioleaching provides a basis for predicting the overall rates of bioleaching from the rates of the controlling sub-processes of chemical ferric leaching and bacterial ferrous iron oxidation. These can be conveniently expressed in terms of the ferric/ferrous-iron ratio or redox potential. This approach also predicts which microbial species will predominate. It also suggests that the kinetics of the two sub-processes can be investigated separately. Further refinement of this approach is necessary to include changes in size and surface of the sulphide minerals, the formation of precipitates which could occlude the surface and the bacterial oxidation of the sulphur moiety.

SYMBOLS

$[\text{Fe}^{2+}]$	– ferrous iron concentration, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$
$[\text{Fe}^{3+}]$	– ferric iron concentration, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$
$[\text{FeS}_2]$	– pyrite concentration, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$
c_X	– bacterial concentration, $(\text{mole C})\cdot\text{l}^{-1}$
E	– redox potential, mV
E_0	– standard redox potential, mV
F	– Faraday constant, $96485 \text{ C}\cdot(\text{mole})^{-1}$
n	– number of electrons in redox reaction,
q_{O_2}	– bacterial specific oxygen utilisation rate, $(\text{mole O}_2)\cdot(\text{mole C})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
$q_{\text{Fe}^{2+}}$	– bacterial specific ferrous utilisation rate, $(\text{mole})\cdot(\text{mole C})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
R	– universal gas constant, $8.134 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}(\text{mole})^{-1}$
$r_{\text{Fe}^{2+}}$	– rate of ferrous iron production, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
r_{O_2}	– rate of oxygen production, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

T	– temperature, K
X_{FeS_2}	– pyrite conversion
v_{O_2}	– pyrite specific oxygen utilisation rate, (mole O_2)/(mole FeS_2) $\cdot\text{h}^{-1}$
$v_{\text{O}_2}^{\text{max}}$	– maximum pyrite specific oxygen utilisation rate, (mole O_2)/(mole FeS_2) $\cdot\text{h}^{-1}$
$\xi_{\text{Fe}^{2+}}$	– pyrite specific ferrous utilisation rate, (mole Fe^{2+})/(mole FeS_2) $\cdot\text{h}^{-1\text{s}}$
$\xi_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{max}}$	– maximum pyrite specific ferrous utilisation rate, (mole Fe^{2+})/(mole FeS_2) $\cdot\text{h}^{-1}$

REFERENCES

- BOON M., 1996, *Theoretical and Experimental Methods* [In:] *The Modelling of Bio-oxidation Kinetics of Sulphide Minerals*, PhD Thesis, Technische Universiteit Delft, The Netherlands.
- BOON M., HANSFORD G.S., HEIJNEN J.J., 1995, *The role of bacterial ferrous iron oxidation in the bio-oxidation of pyrite* [In:] *Biohydrometallurgical Processing*, Vol. I, Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium, Viña del Mar, Chile, T. Vargas, C.A. Jerez, J.V. Wiertz, H. Toledo, (Eds.), University of Chile, Santiago, 153–163.
- BOON M., HEIJNEN J.J., HANSFORD G.S., 1995b, *Recent developments in modelling bio-oxidation kinetics, Part I: Measurement methods in Mineral Bioprocessing II*, Proceedings of Engineering Foundation Conference, Snowbird UT, USA, D.S. Holmes, R.W. Smith (Eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA, 41–61.
- BRIERLEY J., 1994, Newmont, Salt Lake City UT, USA, private communication.
- BRIERLEY J.A., 1997, *Heap leaching of gold-bearing deposits: theory and operational description* [In:] Rawlings D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Springer, Berlin, 103–115.
- DEW D.W., 1995, *Comparison of performance for continuous bio-oxidation of refractory gold ore flotation concentrates* [In:] *Biohydrometallurgical Processing*, Vol. I, Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium, Viña del Mar, Chile, November 1995, T. Vargas, C.A. Jerez, J.V. Wiertz, H. Toledo (Eds.), Santiago, University of Chile, 239–251.
- DEW D.W., LAWSON E.N., BROADHURST J.L., 1997, *The BIOX[®] process for biooxidation of gold-bearing ores or concentrates* [In:] Rawlings, D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Springer, Berlin, 45–80.
- HANSFORD G.S. CHAPMAN J.T., 1992, *Batch and continuous bio-oxidation kinetics of a refractory gold-bearing pyrite concentrate*, Minerals Engineering 5, 6, 597–612.
- HANSFORD G.S. MILLER D.M., 1993, *Biooxidation of a gold-bearing pyrite arsenopyrite concentrate*, *FEMS Microbiol. Rev.*, 11, 175–182.
- HANSFORD G.S., 1997, *Recent developments in modeling the kinetics of bioleaching* [In:] Rawlings, D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Springer, Berlin, 153–175.
- INGLEDEW W.J., 1982, *Thiobacillus ferrooxidans. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph*, *Biochimica Biophysica Acta*, 683, 89–117.
- JONES C.A., KELLY D.P., 1983, *Growth of Thiobacillus ferrooxidans on ferrous iron in chemostat culture: Influence of product and substrate inhibition*, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 33B, 241–261.
- MAY N., 1997, *The ferric leaching of pyrite*, M. App. Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town.
- MAY N., RALPH D.E., HANSFORD G.S., 1997, *A dynamic redox measurement for the determination of the ferric leach kinetics of pyrite*, Minerals Engineering, 10, 11, 1279–1290.
- MILLER P.C., 1997, *The design and operating practice of bacterial oxidation plant using moderate thermophiles (The BACTECH process)* [In:] Rawlings D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Springer, Berlin, 81–102.
- MURR L.E., 1980, *Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in situ*, Minerals Sci.Engng., 12, 3, 121–189.

- PINCHES A., CHAPMAN J.T., RIELE TE W.A.M., STADEN VAN M., 1988, *The performance of bacterial leach reactors for the pre-oxidation of refractory gold-bearing sulfide concentrates* [In:] P.R. Norris., D.P. Kelly (Eds.), *Biohydrometallurgy: Proceedings of International Symposium, Science and technology letters*, Kew, UK 329–344.
- RAWLINGS D.E., 1995, *Restriction enzyme analysis of 16S rDNA genes for the rapid identification of Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans and Leptospirillum ferrooxidans strains in leaching environments* [In:] *Biohydrometallurgical Processing, Vol. II, Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium*, Viña del Mar, Chile, C.A. Jerez, T. Vargas, H. Toledo, J.V. Wiertz (Eds.), University of Chile, Santiago, 9–18.
- RAWLINGS D.E., TRIBUTSCH H., HANSFORD G.S., 1998, *Reasons why Thiobacillus ferrooxidans is not the dominant iron-oxidizing bacterium in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ore*, *Microbiology* (in press).
- ROELS J.A., 1983, *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- SCHERPENZEEL VAN D.A., 1997, *The kinetics of ferrous iron oxidation by Leptospirillum ferrooxidans*, MSc Thesis (Eng.), Department of Chemical Engineering, University of Cape Town.
- SCHNELL H.A., 1997, *Bioleaching of copper* [In:] Rawlings D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*, Springer, Berlin, 21–43.
- SHULER M.L., KARGI F., 1992, *Bioprocess Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 188.

Hansford G.S., Badania mechanizmu i kinetyki bio³ugowania, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 32, 281–291 (w języku angielskim)

W ostatnich pięciu latach nastąpił znaczny postęp w rozumieniu mechanizmów ługowania siarczków. Obecnie z powodzeniem używane są modele kinetyczne oparte o mechanizm procesu, które pozwalają na przewidywanie wyników bio-ługowania w reaktorach. Pomiary szybkości zużycia tlenu i dwutlenku węgla wraz z pomiarami potencjału redoks pozwoliły na lepsze poznanie mechanizmu procesu i jego składowych. Podstawą procesu jest reakcja pomiędzy minerałem siarczkowym a jonami żelaza (III) z utworzeniem jonów żelaza (II) a subprocesy polegają na reakcji chemicznej jonów żelaza z minerałem oraz bakteryjnym utlenianiem jonów żelaza (II) i są one związane z potencjałem redoks. Oba subprocesy są w równowadze, gdy szybkość wędrówki jonów żelaza pomiędzy minerałem i bakteriami są w równowadze. Kinetyki wspomnianych subprocesów są oparte o potencjał redoks i stosunek jonów stężeń żelaza (III) do żelaza (II).

W pracy przebadano kinetykę bakteryjnego utleniania jonów żelaza (II) przez *Thiobacillus ferrooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*. Mierzono także kinetykę chemicznego ługowania jonami żelaza (II) pirytu w warunkach zbliżonych do bioługowania. Kinetykę procesu opisano jako funkcję stosunku stężeń jonów żelaza (III) do żelaza (II) i potencjału redoks, co pozwoliło na połączenie oddziaływań obu subprocesów przy odpowiednim potencjale redoks poprzez szybkość transportu jonów żelaza (II). Zaproponowany model pozwala na przewidywanie wyników bioługowania pirytu, w tym określenie która bakteria będzie dominowała przy odpowiednich potencjałach redoks w obecności wybranego minerału i który minerał będzie preferencyjnie ulegał ługowaniu. W pracy przedyskutowano również implikacje modelu dla ważniejszych parametrów bioreaktora i zmiennie procesu. Wykorzystując równanie szybkości reakcji jest możliwe przewidywanie potencjału redoks stany stacjonarnego i wyników ługowania w bioreaktorach o działaniu ciągłym. Model pozwala przewidywać wyniki badań laboratoryjnych i jest obecnie testowany dla wyników uzyskanych dla bioługowania na pełną skalę. Wykorzystując technikę 16S rDNA pokazano, że w reaktorach podczas bioługowania pirytu–arsenopirytu dominuje żelazowy utleniacz, *Leptospirillum ferrooxidans* i utleniacz siarkowy oraz *Thiobacillus caldus*. Nie stwierdzono obecności bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*. Obserwacje te są zgodne z przewidywaniami z kinetyki procesu i elektrochemicznego mechanizmu ługowania minerałów siarczkowych za pomocą jonów żelaza (II).



Centrum Badawczo-Projektowe Miedzi „Cuprum” Sp. z o.o.

50-136 Wrocław, pl. 1-go Maja 1-2

tel.: 0-71/401-201

fax: 0-71/44-35-36

Działające od ponad trzydziestu lat CUPRUM zatrudnia specjalistów z różnych branż działających na rzecz górnictwa. Rozwiązują oni zagadnienia z dziedziny geologii i hydrogeologii, górnictwa rud, wentylacji kopalń, mechanizacji i automatyzacji kopalń i hut, przeróbki surowców mineralnych, ochrony środowiska i ekonomiki górnictwa.

W ciągu trzydziestu lat pracy, głównie na rzecz zagłębia miedziowego, nasi pracownicy zdobyli doświadczenie upoważniające nas do zaoferowania usług na najwyższym poziomie obejmujących między innymi:

- opracowania z zakresu kompleksowego zagospodarowania złóż
- wyznaczanie stref ochronnych ujęć wód podziemnych
- kompleksowe rozwiązywanie problemów eksploatacji złóż w złożowych warunkach geologiczno-górnicznych
- analizy, projekty studialne i techniczne z zakresu układów mechanicznych urabiania i odstawy rudy oraz transportu kopalnianego
- opracowanie konstrukcji maszyn
- rozwiązywanie problemów związanych z przewietrzaniem kopalń
- opracowania z zakresu automatyzacji procesów przemysłowych
- nowe technologie ochrony środowiska oraz systemy monitoringu środowiska
- opracowanie norm związanych z eksploatacją złóż rud
- analizy efektywności inwestycji



**Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej
pl. Teatralny 2
50-051 Wrocław**

Zakres działalności naukowo-badawczej

- technika odwadniania kopalń
- zagospodarowanie złóż
- nowoczesne technologie urabiania kopalin
- przeróbka i obróbka skał
- wzbogacanie rud i surowców mineralnych
- górnicze systemy maszynowe
- projektowanie i budowa kopalń odkrywkowych i podziemnych
- wentylacja, klimatyzacja, zwalczanie pożarów
- analiza techniczno-ekonomiczna zakładów górniczych

Zakłady

- Przeróbki Kopalin i Odpadów
- Geologii Stosowanej, Odwadniania i Ekologii
- Górnictwa Odkrywkowego
- Górnictwa Podziemnego
- Systemów Maszynowych
- Wentylacji, Pożarów i Bezpieczeństwa Pracy
- Geotechniki Górniczej
- Geodezji i Geograficznych Systemów Informatycznych

Laboratoria

- Geologii
- Badania Skał i Surowców Mineralnych
- Transportu Taśmowego
- Aerologii Górniczej i Bezpieczeństwa Pracy
- Przeróbki Surowców Mineralnych
- Modelowania i Symulacji Systemów

tel. **0-71 44 12 01**

tel.+ fax **0-71 44 81 23**

e-mail **igpwr@ig.pwr.wroc.pl**

**XXX LAT
WYDZIAŁU GÓRNICZEGO I INSTYTUTU GÓRNICZWA
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
1968-1998**

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.

- Pozyccje wykazu literatury podawać w kolejności alfabetycznej (nazwisko, inicjały imion, rok wydania), pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania (ew. wydawca), tom, nr zeszytu, numery stron. Cytowania w tekście: w nawiasach okrągłych podaje się nazwisko autora i rok wydania pracy. Nie wolno stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem (w nawiasie), w jakim języku jest napisany artykuł.

- Redakcja prosi Czytelników o przysyłanie tekstów polemicznych do prac publikowanych w *Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii* na adres Redakcji lub składania ich osobiście Redaktorom.

- Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty językowej.

- Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów oraz recenzentów.

W czasopiśmie są zamieszczane oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a zwłaszcza z przeróbką kopalin, metalurgią ekstrakcyjną, mineralogią stosowaną i dziedzinami pokrewnymi. Po uzgodnieniu z Redakcją będą również przyjmowane artykuły przeglądowe.

Akceptowane będą prace dotyczące nie tylko kopalin (surowców mineralnych pierwotnych), lecz także różnego rodzaju surowców wtórnych, przede wszystkim pochodzenia mineralnego, odpadów, substancji syntetycznych i innych materiałów, do przetwarzania których stosuje się metody przeróbki kopalin. Oczekiwane są również prace o ekologicznych aspektach przeróbki i wykorzystania surowców mineralnych.

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii ukazują się raz w roku, przed seminarium o tej samej nazwie, na którym autorzy będą proszeni o prezentację swoich prac. Wszelkie uwagi do opublikowanych prac, jak i wywiązująca się w trakcie seminarium dyskusja, na życzenie dyskutantów mogą być opublikowane w następnym numerze czasopisma.

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w następujących księgarniach:

„Politechnika”, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, budynek A-1 PWr, tel. (071) 320 25 34
„Tech”, plac Grunwaldzki 13,
50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr, tel. (071) 320 32 52
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 0137-1282



Wrocław, ul. Międzyleska 6
tel. (071) 67-80-31 w. 37, 67-29-33