

Fizykochemiczne Problemy
Mineralurgii

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

A3809I

Physicochemical Problems
of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

D2.12

ZESZYT/NO.

30

1996

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
30/1996

Instructions for preparation of manuscripts

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

1. Original papers dealing with the principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal which appears once a year.

2. The manuscript should be sent to the Editor for reviewing before February 15 each year.

3. The manuscript can be written either in Polish or English. For publishing in other languages an approval of the Editor is necessary.

4. Contributors whose first language is not the language of the manuscript are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.

5. The manuscript should not exceed 10 pages.

6. Two copies of the manuscript along with an electronic copy on a floppy disc should be submitted for publication before April 15.

7. 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 of Mineral Processing.

8. Manuscripts and all correspondence regarding the symposium and journal should be sent to the Editor.

Address of the Editorial Office

Technical University of Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
Pl. Teatralny 2, Wrocław, Poland
Phone: 44 12 01, 44 12 02;
Fax: 44 81 23, telex: 0712254 pwr pl.
E-mail: andrew@pwr.wroc.pl.

Orders from abroad can be placed with

Ars Polona, Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa

Bank account number: PBK XIII Oddz. Warszawa, Nr 370 044-1195-139-11

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
30/1996

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 30, 1996

Wrocław 1996

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
zeszyt 30, 1996

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 

Wydanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych

Redaktorzy naukowci

Jan Drzymała, Andrzej Łuszczkiewicz

Rada redakcyjna

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

Opracowanie redakcyjne

Alicja Kordas

Korekta

Zofia Jasina

Projekt okładki

Wiesław Zajączkowski

Streszczenia prac publikowanych w *Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii* ukazują się w *Chemical Abstracts*, *Metals Abstracts*, Referatywny Żurnal oraz w innych wydawnictwach abstraktujących.

The papers published in *Physicochemical Problems of Mineral Processing* are abstracted in *Chemical Abstracts*, *Metals Abstracts*, Referatywny Zhurnal and other sources.

Adres Redakcji

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

Siedziba Redakcji

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

ISSN 0137-1282

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ, WYBRZEZE WYSPIANSKIEGO 27, 50-370 WROCLAW

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 519/96.

SPIS TREŚCI

A. A. Abramov, Al. Al. Abramov, <i>Physicochemical model of apatite flotation</i>	7
Z. Ociepa, <i>Skład chemiczny skaleni z Dolnego Śląska a ich flotowalność w roztworach amin alifatycznych</i>	23
A. M. Saleh, J. Iskra, <i>Effect of molecular weight of polyethylene glycol frothers on their performance in low rank coal flotation</i>	33
L. Róg, J. Sablik, <i>Charakterystyka petrograficzna i refleksyjność frakcji węglowych o różnej krytycznej energii powierzchniowej</i>	41
F. Michalikowa, L. Florekova, M. Benkova, <i>Flotation of Slovak fly ashes</i>	49
J. Sablik, <i>Wpływ temperatury na stopień oczyszczania w procesach aglomeracji olejowej lub flotacji z węglem gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi</i>	57
K. E. Özbas, S. Bilgen, C. Hiçiyilmaz, <i>Shear flocculation of coarse fluorite and effect of divalent ions</i>	63
A. Z.M. Abouzeid, A.A.S. Seifelnassr, <i>Polymeric flocculation of phosphate slimes</i>	71
A. Heim, T. Olejnik, <i>Proces rozdrabniania w młynie kulowym opisany teorią momentów statystycznych</i>	85
S. S. Ibrahim, <i>Effect of intensive grinding on the physicochemical properties and reactivity of Red Sea phosphates</i>	95
A. Krysztafkiewicz, B. Rager, W. Wiczorek, <i>Metody modyfikacji powierzchni napelniaczy mineralnych stosowanych w tworzywach sztucznych</i>	107
L. Domka, <i>Otrzymywanie syntetycznego węglanu wapnia z kredy kalcynowanej ze złoża Kornica</i>	119
A. Jarosiński, W. Natanek, <i>Wpływ temperatury i czasu spiekania na właściwości mechaniczne produktów otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia</i>	127
H. M. Khedr, M.H. Abdel-Khalik, <i>Study on using dolomite instead of limestone as fluxing material during sintering process and effect on the reduction and mechanisms</i>	135
J. Drob, L. Gazda, Z. Kozak, <i>Zmniejszenie zawartości siarki w surowcach ceramicznych z odpadów przywęglowych z KWK „Bogdanka”</i>	145
T. Gluba, A. Obraniak, <i>Badania warunków granulacji piasków szklarskich</i>	157
T. Sudol, T. Farbiszewska, J. Farbiszewska-Bajer, B. Cwalina, <i>Identyfikacja substancji ropopochodnych w gruncie przed i po procesie biodegradacji</i>	167
J. Hupka, <i>Badanie efektywności nwalniania oleju z gruntu w warunkach statycznych</i>	177
V. Vigdergauz, V. Chanturiya, T. Nedosekina, <i>Hydrophobicity of pyrite: electrochemical study</i>	187
A. Muszer, <i>Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna zużli metalurgicznych</i>	193
E. A. Abdel-Aal I.A. Ibrahim, M.M. Rashad, A.K. Ismail, <i>Hydrometallurgical processing of Egyptian magnesite ore for production of magnesium chloride</i>	207
T. Chmielewski, <i>Metody ługowania metali z rud, koncentratów, półproduktówi odpadów</i>	217
B. Kolodziej, <i>Elektrowydzielanie metali – procesy hydrometalurgiczne</i>	233
J. Wódka, <i>Hydrometalurgia ciśnieniowa</i>	249
A. Boteva, <i>Additional collectors in copper-molibdenum-pyrite ore flotation</i>	261

A.A. ABRAMOV*, A.I.A. ABRAMOV*

PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF APATITE FLOTATION

As a result of the thermodynamic analysis of apatite–sodium oleate–water system, spectroscopic investigations, and flotation tests at various pH values and sodium oleate concentrations it has been established that optimal conditions for calcium oleate formation and apatite flotation are different. The novel hypothesis, connecting optimal conditions for apatite flotation with zero charge of mineral surface, allowed us to explain the regularity of apatite flotation observed, elaborate a quantitative physicochemical model of apatite flotation and explain the optimal conditions for selective flotation of carbonates and phosphates on an industrial scale.

INTRODUCTION

Apatite flotation with oxyhydrilic type of collector is practically the single process of receiving concentrates for high quality fertilisers production, and there are several well performed physicochemical investigations to clear up the reasons of hydrophobisation of apatite surface while floated (Finkelstein 1989; Mielczarski et al. 1993 etc.).

As a result of these investigations, it has been established that in the case of small concentrations of collector in alkaline solutions a chemisorbed layer is formed via direct reaction between the mineral surface and one of the soluble forms of collector. The chemisorbed collector species assemble on the mineral surface into closely packed patches with their hydrocarbon chains directed toward the solution.

At the collector concentrations exceeding those resulting from the calcium oleate solubility product adsorption layer has a structure (Mielczarski et al. 1993). Calcium oleate precipitates both on the surface of chemisorbed collector-covered mineral and in the bulk of solution. The colloid so formed in the solution can deposit on a mineral surface under the influence of weak coagulation forces. Physical sorption of the collector species on a clean mineral surface is included too as a logical and accepted precursor to chemisorption. Moreover, it is possible that undissociated forms, for example, oleic acid and sodium oleate molecules physisorb together with the chemisorbed oleate and surface calcium oleate (Drzymala, Lekki 1992).

As a result, two- and three-dimensional precipitates of calcium oleate formed on the apatite surface have mainly amorphous structure and uneven surface distribution. Ad-

*Moscow State Mining University, Russia.

sorption isotherms of oleate on apatite surface prove the multilayer nature of adsorption layer in this case (Mielczarski et al. 1993).

Though the results obtained are the excellent physicochemical characteristic of surface mineral state in the presence of oxihydrilic collector they themselves cannot be used for controlling and regulation of apatite flotation on an industrial scale. But they are the necessary basis for thermodynamic analyses of the system discussed and elaboration of physicochemical model of apatite flotation suitable for development of a reliable system of automatic control and regulation of apatite flotation process.

The elaboration of such a model was the aim of our investigation. It is quite necessary for industrial plants because its use in automatic control systems allows one to gain maximum possible indexes in concentration, reduce plant personnel, reagent consumption and cost of flotation process as well as environmental pollution.

MATERIALS AND METHODS

Investigations were carried out with the application of fluorapatite, hydroxyapatite and carbonatapatite (without secondary phase impurities) after grinding them in a ceramic ball mill and screening to receive $-100 + 325$ mesh material for flotation (1 g in each test). Flotation studies were carried out by using modernised Hallimond tube with a pyrex glass cell of the volume of 0.1 l (Melik-Gaikazyan et al. 1990). Reagents utilised included NaOH, H₂SO₄, H₃PO₄ and sodium oleate.

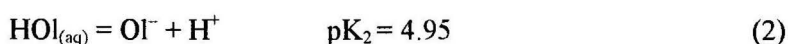
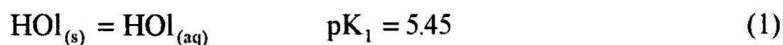
Physicochemical environment in the presence of sodium oleate and apatite is estimated on the basis of chemical equilibria in solution.

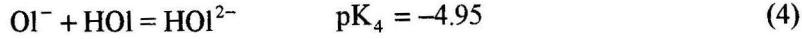
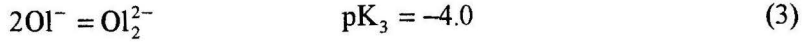
Modelling of processes with the application of thermodynamic analyses included modelling of reagent state in solution, mineral surface state in a solution and the whole system state in the same conditions.

RESULTS

Modelling sodium oleate state in a solution was made on the basis of reactions (1)–(4) with regard of undissociated oleic acid (HOI), oleate ion (OI⁻), oleate dimer (OI₂²⁻) and acid soap (HOI²⁻).

The equilibria of oleate species in solutions are controlled by the reactions listed below with their respective pK values:





pK values for reaction (1) accepted after Bogdanov et al. (1980) and for reactions (2) –(4) – after Somasundaran and Ananthapadmanabhan (1979, 1984).

Total oleate concentrations (from $1 \cdot 10^{-5}$ to $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) cover practically complete range of possible collector concentrations in the industrial pulps. Distribution of oleate species as a function of pH is shown in Fig. 1.

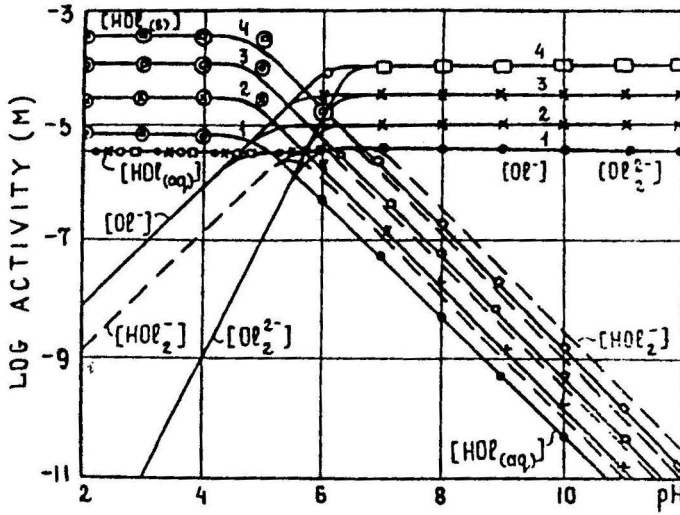
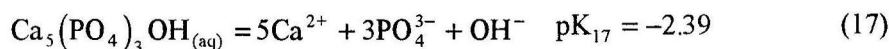


Fig. 1. Distribution of oleate species as a function of pH.
Total oleate concentration: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$, 2 – $1 \cdot 10^{-4}$, 3 – $3 \cdot 10^{-4}$

Modelling of the apatite state in pure water was made with regard to the all known possible ions and molecules which can take part in this case, such as: calcium-containing ions – Ca^{2+} , CaOH^+ ; soluble calcium-containing molecules – $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Ca}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$, $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(\text{aq})}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(\text{aq})}$; phosphate-containing ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- and molecules H_3PO_4 ; fluorine-containing ions – F^- , HF_2^- and molecules – HF ; carbonate-containing ions – CO_3^{2-} , HCO_3^- and molecules – H_2CO_3 ; dissociation products of water – H^+ and OH^- ions.

For example, the dissolution of fluorapatite is controlled by the reactions listed below with their respective pK values:





Apart from these balance equations, electroneutrality equations were used while carrying out calculations according to the methodology of thermodynamic analyses elaborated for the flotation system (Abramov 1978).

Stability diagram for fluorapatite in aqueous solution with respect to distribution of main species in the fluorapatite–water system as a function of pH is shown in Fig. 2.

Calculated pH value of fluorapatite–pure water system in a chemical equilibrium is equal to 8.0. Under conditions considered, this value may be accepted as the pH value of zero charge of fluorapatite in pure water (pH_z). It is in good agreement with pH value ($\text{pH} = 8.1$) of isoelectric point of fluorapatite in pure water (Aleinikov and German 1967).

Calculated values of oleate ions Ol^- (Fig. 1) and calcium ions Ca^{2+} (Fig. 2) concentrations in solution were used to evaluate the possibility of calcium oleate CaOl_2 formation in the presence of fluorapatite at various pH values and total oleate concentrations in solution equalled: $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ and $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. The results of such calculations are shown in Fig. 3. They indicate that the optimal conditions for calcium oleate formation (at solubility product of $\log [\text{Ca}^{2+}] [\text{Ol}^-]^2 = -5.40$) (Bogdanov et al. 1980) are in the pH range of 5.3–6.6. It means that they are very different from optimal conditions of apatite flotation on an industrial scale ($\text{pH} = 8-10$) and that the wide spread point of

view connecting optimal conditions of apatite flotation with calcium oleate formation on mineral surface (Rotobilskaia et al. 1979 etc.) is incorrect.

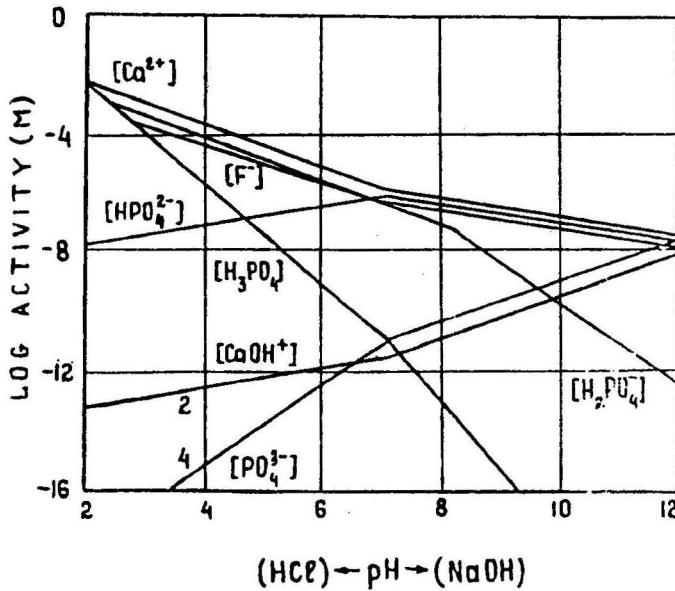


Fig. 2. Distribution of main species in fluorapatite-water system as a function of pH

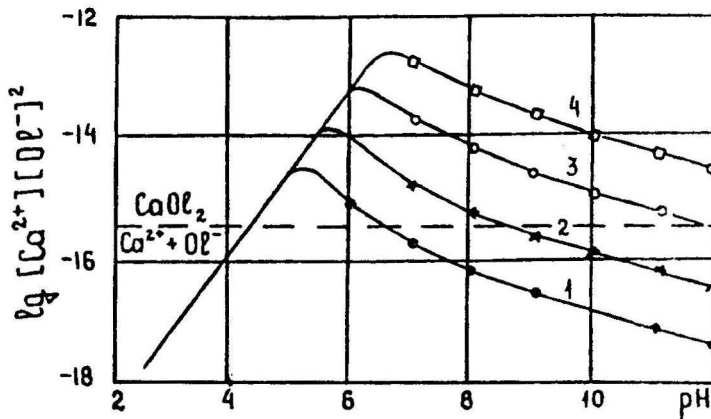


Fig. 3. Possibility of calcium oleate formation as a function of pH.
Total oleate concentration (mol/l); 1 - $1 \cdot 10^{-5}$, 2 - $3 \cdot 10^{-5}$, 3 - $1 \cdot 10^{-4}$, 4 - $3 \cdot 10^{-4}$

Comparison of the results of fluorapatite flotation with sodium oleate ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) at various pH solution values and logarithmic values of calcium and oleate ions concentration product ($[Ca^{2+}][OI^{-}]^2$) at the same conditions shows (Fig. 4) that calcium

oleate CaOl_2 formation in the pH range of 4.5–6.6 does not ensure the effective apatite flotation.

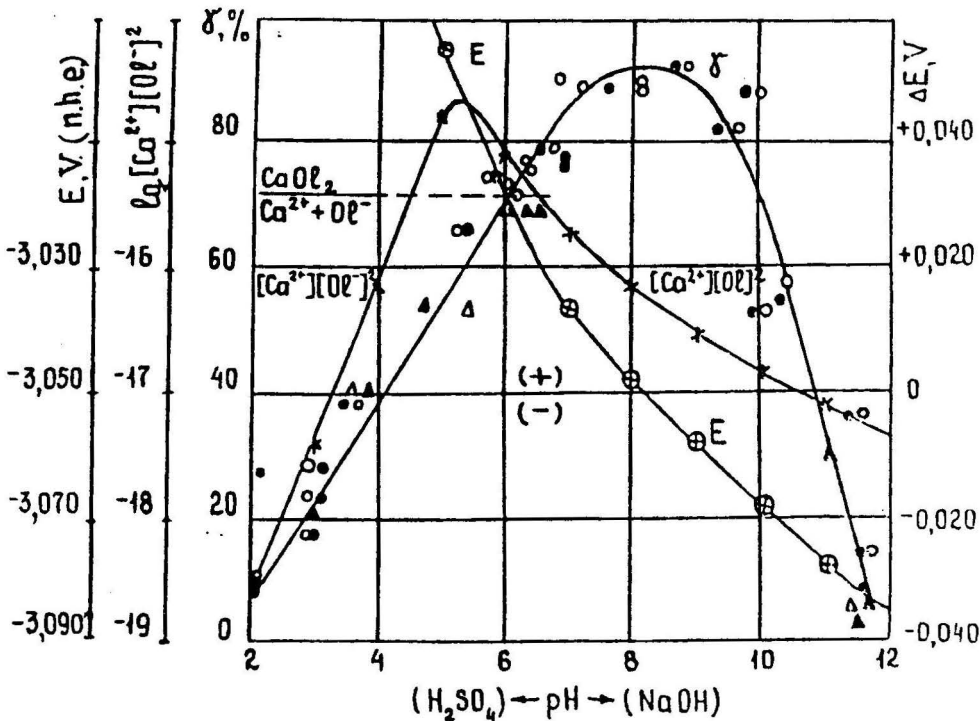


Fig. 4. Effect of pH on fluorapatite surface potential (E) in collector absence, fluorapatite floatability (Y) and $\log[\text{Ca}^{2+}][\text{OI}^-]^2$ value at the total oleate concentration in solution, $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Maximum apatite floatability is observed at $\text{pH} = 8$ when the value of product $\log[\text{Ca}^{2+}][\text{OI}^-]^2$ is 5.6 times smaller than required for calcium oleate formation (-16.5 instead of -15.40). The same results were obtained when fluorapatite had been floated with mixture of fatty acids and oils as collectors (used at Apatite Plant, Russia). Required for full apatite flotation concentration of fatty acids (mainly oleic acid) equalled $1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l at $\text{pH} = 8$ and $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l at $\text{pH} = 9.5$ – 10.0 is insufficient for calcium oleate formation as well.

Results of physicochemical investigations of LEM-laboratory have also shown that poorly organised three-dimensional structure of calcium oleate on the apatite surface does not produce high hydrophobicity (Mielczarski et al. 1993). Suitable hydrophobicity of apatite 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 chain directed toward the solution.

DISCUSSION

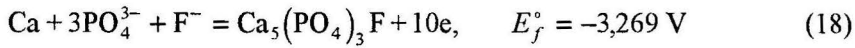
Impossibility of calcium oleate formation in the optimal conditions of apatite flotation and precise coincidence of pH value of the most effective apatite flotation (pH = 8) with pH value of chemical equilibria in the fluorapatite–water system (pH = 8) (which can be considered as pH of zero charge of mineral surface (pH_z) and with pH value of isoelectric point of this mineral (pH = 8.1) all this make consider zero charge of apatite as optimal condition of its flotation.

The main reasons for the most effective flotation of fluorapatite at pH_z may be following:

– ensuring the maximum hydrophobicity of mineral surface owing to both zero charge of the surface (that is its unpolar state) and chemisorbed collector with carbon chain directed toward the solution;

– creation of the optimal conditions for physical adsorption of collector ion and molecule species on the mineral surface which plays significant role in flotation (Melik-Gaikazyan et al. 1990, Abramov 1970, 1994).

The potential value of fluorapatite in the absence of collector (E_f) will be determined on the basis of the reaction:



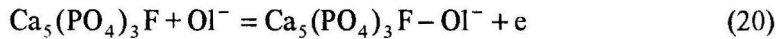
by concentration of PO_4^{3-} and F^- ions and can be calculated from the equation

$$E_f = E_f^\circ - \frac{3}{10} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] - \frac{1}{10} \cdot 0.059 \log [\text{F}^-] \quad (19)$$

using $[\text{PO}_4^{3-}]$ and $[\text{F}^-]$ values shown in Fig. 2. Calculated values of E_f at various solution pH values are shown in Fig. 4 (curve E).

In the presence of the sodium oleate in solution Ol^- ions will be chemisorbed on the apatite surface $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ converting it into surface $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{Ol}$. Oleate ions become potential-determining in this case.

The potential value of mineral surface in the presence of oleate (E_M) can be calculated on the basis of the reaction:



from the equation

$$E_M = E_M^\circ - 0.059 \log [\text{Ol}^-] \quad (21)$$

Oleate ions will compete with PO_4^{3-} and F^- ions on the mineral surface. Ratio of this ions in optimal conditions of apatite flotation that is at zero charge potential of

mineral surface (E_f^z and E_m^z) can be determined on the basis of the equality $E_f^z = E_m^z$. Equations (19) and (21) for E_f^z and E_m^z in this case will take the forms:

$$E_f^z = E_f^\circ - \left(\frac{3}{10} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \cdot 0.059 \log [\text{F}^-] \right)_f^z \quad (19a)$$

$$E_m^z = E_m^\circ - 0.059 \log [\text{OI}^-]_f^z \quad (21a)$$

and the expression for oleate-ions concentration required in fluorapatite flotation in this condition ($[\text{OI}^-]_f^z$) is:

$$\log [\text{OI}^-]_f^z = \left[\frac{E_m^\circ - E_f^\circ}{0.059} + \left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^z \right] \quad (22)$$

To obtain the expression for oleate-ions concentration required in fluorapatite flotation at any (E_f^x and E_m^x) conditions ($[\text{OI}^-]_f^R$) it is necessary to rewrite equations (19) and (21) as:

$$E_f^x = E_f^\circ - \left(\frac{3}{10} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \cdot 0.059 \log [\text{F}^-] \right)_f^x \quad (19b)$$

$$E_m^x = E_m^\circ - 0.059 \log [\text{OI}^-]_f^R \quad (21b)$$

and under condition: $E_f^x = E_m^x$ to receive:

$$\log [\text{OI}^-]_f^R = \frac{E_m^\circ - E_f^\circ}{0.059} + \left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^x \quad (23)$$

Simultaneous addition and subtraction of $\left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^x$ term to the right part of equation (23) permits us to transform it as follows:

$$\begin{aligned} \log [\text{OI}^-]_f^R &= \left[\frac{E_m^\circ - E_f^\circ}{0.059} + \left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^z \right] \\ &+ \left[\left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^x - \left(\frac{3}{10} \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \log [\text{F}^-] \right)_f^z \right] \end{aligned} \quad (23a)$$

$$\log [OI^-]_f^R = \log [OI^-]_f^z + \left(\frac{3}{10} \log \frac{[PO_4^{3-}]_f^x}{[PO_4^{3-}]_f^z} + \frac{1}{10} \log \frac{[F^-]_f^x}{[F^-]_f^z} \right) \quad (24)$$

or in a general form

$$\log [OI^-]_f^R = \log [OI^-]_f^z + \left| \frac{E_f^x - E_f^z}{0.059} \right| \quad (25)$$

Equations (32) and (33) for oleate-ions concentration required in hydroxyapatite and carbonatapatite flotation were obtained in the same way. Absolute value of the second term in equations (24), (32), (33) or (25) is caused by the different sign of surface potential relatively to zero charge potential of apatite.

Calculated $[OI^-]_f^R$ values for the complete fluorapatite shown in Fig. 5 illustrate their changing characteristics before and after of zero charge pH value of apatite is reached.

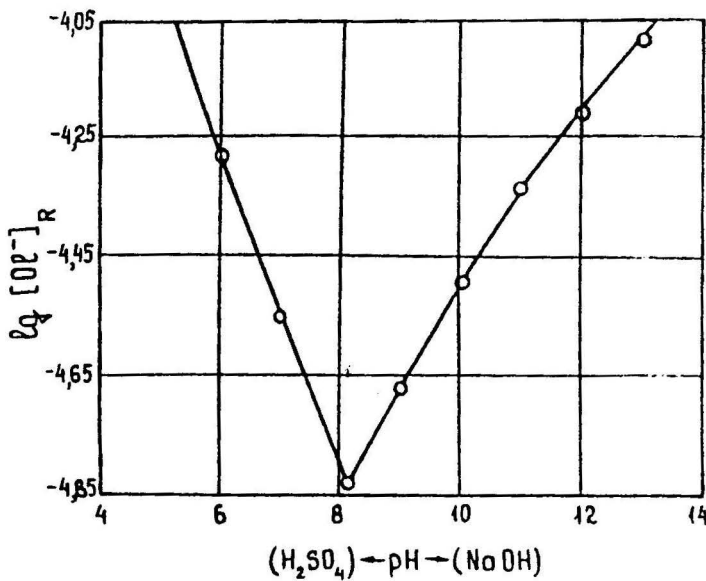


Fig. 5. Relationship between values of pH and required oleate ions concentration ($[OI^-]$) in fluorapatite flotation

The reliability of $[OI^-]_f^R$ calculated with the help of equations (24), (32) and (33) has been proved experimentally (Fig. 6).

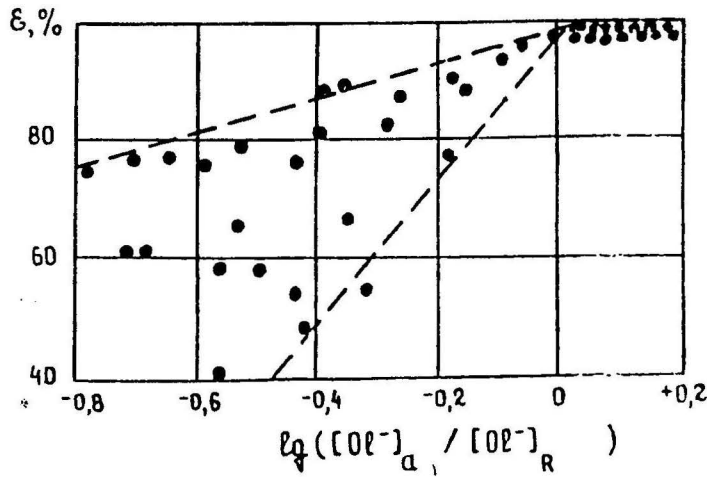


Fig. 6. Effect of ratio available and required oleate ion concentrations on fluorapatite floatability

The complete flotation of any apatite variety is reached at various pH values when available ($[OI^-]^a$) and required ($[OI^-]^r$) oleate-ions concentrations in solution are equal ($\lg [OI^-]^a / [OI^-]^r = 0$).

Consequently, equations (24), (32) and (33) or in a general form equation (25) represent the quantitative physicochemical model of apatite flotation. The existence of this model makes it possible to industrially develop the reliable automatic control systems for apatite flotation process to gain maximum possible indexes in concentration, reductions in reagent consumption, cost of flotation and environmental pollution.

The hypotheses considering zero charge potential of mineral surface in the presence of collector as optimal condition for apatite flotation turned out to be true for other minerals. It allowed us to explain the optimal conditions of selective flotation of carbonates and phosphates on an industrial scale.

Flowsheet developed for the reverse flotation process of calcereous phosphate ores includes as a rule preliminary bulk carbonate-phosphate flotation and following separation of concentrate obtained by reverse flotation with phosphoric acid as depressor of phosphate minerals.

Depression of phosphate minerals (fluorapatite, hydroxyapatite, carbonatapatite) with phosphoric acid ($2.55-5.00 \cdot 10^{-2}$ mol/l at pH = 5.5-6.3 and flotation of carbonate minerals (calcite, dolomite) in the presence of small amounts of sodium oleate cannot be explained by selective formation in such conditions of hydrophilic compounds on the phosphate minerals surface only. On the contrary, under these conditions the formation of calcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ must take place only on the surface of floating carbonate minerals. The surface nature of phosphate minerals – fluorapatite and hydroxyapatite – in the presence of phosphoric acid does not change in the pH range from 5.0 to

9.7 (Attia and Fuerstenau 1988/1989). The same results have been obtained with carbonatapatite (Abramov and Abramov 1993). It follows from this that reverse selective flotation of carbonate-phosphate concentrates in the presence of phosphoric acid contradicts the current views. The explanation of this phenomenon can be afforded from the point of hypotheses demonstrating that optimal flotation conditions for minerals take place at zero charge of their surface (Abramov and Abramov 1992).

Results of thermodynamic analyses of mineral–pure water system showed that zero charge potential values for fluorapatite, hydroxyapatite, carbonatapatite and calcium phosphate are equal to: -3.048 ; -2.932 ; -3.043 ; -3.007 V, respectively. Concentration of potential-determining ions in phosphate mineral–water system as a function of pH value at a total phosphoric acid concentration of $2.55 \cdot 10^{-2}$ mol/l is shown in Fig. 7.

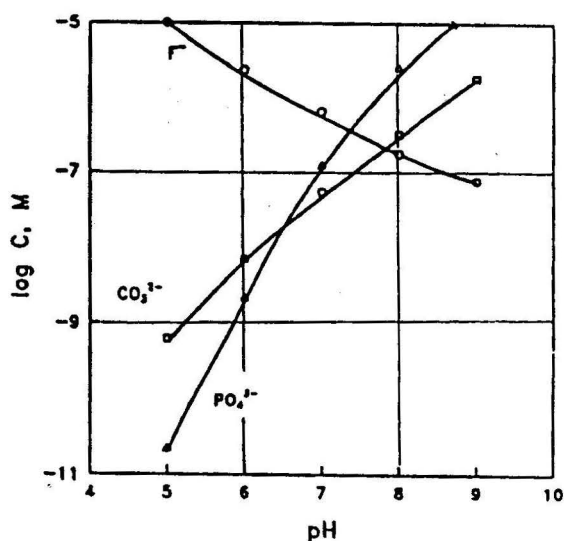
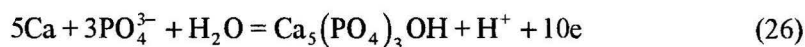


Fig. 7. Concentration of potential-determining ions in phosphate mineral–water system as a function of pH at a total phosphoric acid concentration of $2.55 \cdot 10^{-2}$ mol/l

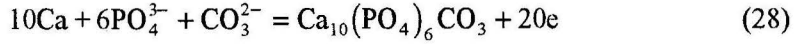
Using the calculated values of potential-determining ions (Fig. 7), the current potential values of minerals can be evaluated on the basis of following reactions and corresponding equations:

– for hydroxyapatite



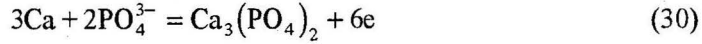
$$E_H^x = E_H^\circ - \left(\frac{1}{10} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] + \frac{1}{10} \cdot 0.059 \text{pH} \right)_H^x \quad (27)$$

– for carbonatapatite



$$E_c^x = E_c^\circ - \left(\frac{3}{10} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] - \frac{1}{20} \log [\text{CO}_3^{2-}] \right)_c^x \quad (29)$$

– for calcium phosphate (on calcite surface)



$$E_p^x = E_p^\circ - \left(\frac{1}{3} \cdot 0.059 \log [\text{PO}_4^{3-}] \right)_p^x \quad (31)$$

On the basis of equations (27), (29) and (31), it is possible to obtain the expression for oleate-ions concentration required for complete flotation of each mineral analogous to equation (24) for fluorapatite;

– for hydroxyapatite

$$\log [\text{Ol}^-]_H^R = [\text{Ol}^-]_H^Z + \left| \frac{1}{10} \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_H^x}{[\text{PO}_4^{3-}]_H^z} + \frac{1}{10} (\text{pH}_H^x - \text{pH}_H^z) \right| \quad (32)$$

– for carbonatapatite

$$\log [\text{Ol}^-]_c^R = [\text{Ol}^-]_c^Z + \left(\frac{3}{10} \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_c^x}{[\text{PO}_4^{3-}]_c^z} + \frac{1}{20} \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_c^x}{[\text{CO}_3^{2-}]_c^z} \right) \quad (33)$$

– for calcium phosphate (on calcite surface)

$$\log [\text{Ol}^-]_p^R = [\text{Ol}^-]_p^Z + \left| \frac{1}{3} \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_p^x}{[\text{PO}_4^{3-}]_p^z} \right| \quad (34)$$

Departure of the surface potential values away from the zero point of charge induces rather a sharp increase in the collector concentration required for complete flotation of a particular mineral in accordance with the above equations.

Similarly, the floatability of a mineral at the constant collector concentration in the liquid phase of pulp will sharply decrease upon moving away from the zero point of charge of the mineral. Different conditions for zero charge of various minerals is the main reason for their different flotation behaviour in the same conditions.

The selectivity in flotation will be determined by the ratio of collector concentrations required for the complete flotation of each respective mineral, i.e., apatite and calcite ($[OI^-]_a^R/[OI^-]_c^R$). The selectivity will increase with increasing the ratio of required collector concentrations.

The ratio of required oleate concentrations calculated for various phosphate minerals as a function of pH value is presented in Fig. 8.

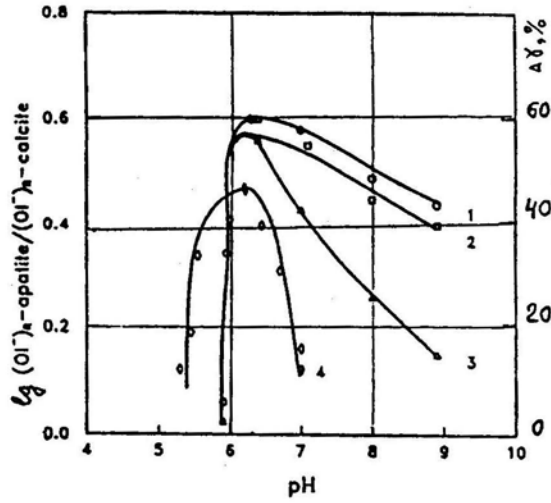


Fig. 8. Effect of pH on the ratio of required oleate concentrations for:
 1 – fluorapatite, 2 – carbonatapatite, 3 – hydroxyapatite, and the difference
 in calcite and fluorapatite flotation recoveries
 (4) at a phosphoric acid concentration of $2.55 \cdot 10^{-2}$ mol/l

The intercorrelation of maximum values ratio ($[OI^-]_a^R/[OI^-]_c^R$) for all apatite varieties (Fig. 8, curves 1–3) and difference between fluorapatite and calcite floatability (Fig. 8, curve 4) prove the trustworthiness of the hypotheses presented.

CONCLUSION

As a result of thermodynamic analyses of apatite–sodium oleate–water system and flotation tests at various pH values and sodium oleate concentrations, it has been established:

– The regularities of apatite flotation cannot be explained by the calcium oleate formation on the mineral surface. The optimal conditions of apatite flotation and calcium oleate formation are different. Maximum apatite floatability is observed at the

concentrations of collector in the solution that is not sufficient for the formation of calcium oleate.

– The optimal conditions for apatite flotation are determined by chemisorbed oleate species at pH values corresponding to zero charge of mineral surface ensuring optimal conditions for physical sorption of collector species.

– The regularities of collector concentration change, necessary for the complete apatite flotation at different pH values, are dependent on the regularities of changes in the ratio of potential-determining mineral ions and collector ions concentration in the liquid phase of pulp which is necessary to maintain quite definite value to secure the potential of zero charge on the mineral surface.

– The hypotheses proposed considering zero charge potential of mineral surface in the presence of collector as optimal condition for apatite flotation turned out to be true for other minerals. It allowed us to explain and ground the optimal conditions of selective flotation of carbonates and phosphates on an industrial scale.

– The quantitative physicochemical model of apatite flotation elaborated may be used in automatic systems to control and regulate the apatite flotation process in the plants.

REFERENCES

- ABRAMOV A.A. (1970), *About flotation activity of the chemisorbed and physisorbed collector species*, Praga, IX Int. Miner. Process. Congr., Vol. III, s. 93–97.
- ABRAMOV A.A. (1978), *Theoretical base of optimization for selective flotation of sulphide ores*, Moscow, s. 399.
- ABRAMOV A.A., ABRAMOV A.A. (1992), *The mechanism of oxyhydrilic collector action in apatite flotation*, Proceedings of the 4th International Mineral Processing, Symposium, Antalya, Turkey, Vol. 1, s. 235–247.
- ABRAMOV A.A. (1994), *Flotation methods of mineral processing*, Moscow, s. 383.
- ALENIKOV N.A., GERMAN T.P. (1967), *Surface properties of the apatite in the electrolyte solution*, Proc. of Institute „Mechanobr”, Leningrad, Vol. I, s. 500–510.
- ATTIA A.A., FUERSTENAU D.W. (1988/1989), *The equilibrium composition of hydroxyapatite and fluorapatite–water interfaces*, Colloids and Surfaces, 34 s. 271–285.
- BOGDANOV O.S. et al. (1980), *Theory and technology of ores floatation*, Moscow, s. 431.
- CASES J.M., LEVITZ P., POIRIER J.E., VAN DAMME (1986), *Adsorption of ionic and nonionic surfactants on mineral solids from aqueous solution*, in P. Somasundaran (ed.), *Advances in Mineral Processing*, SME Publication, Littleton, Col., s. 171–186.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J. (1992), *A contribution to understanding oleate flotation of minerals*, Proceedings of the 4th International Mineral Processing Symposium, Vol. 1, Antalya, Turkey, s. 213–224.
- FINKELSTEIN N.P. (1989), *Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors*, Trans. JMM, Sec. C, 98, s. 157–177.
- MELIK-GAIKAZYAN V.I., ABRAMOV A.A., RUBINSTEIN U.B., AVDOHIN V.N., SOLOGENKIN P.M. (1990), *Investigation methods of the flotation process*, Moscow, s. 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 solutions. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies*, Langmuir, 9, s. 2370–2382.

- MIELCZARSKI J.A., CASES J.M., TEKELY P., CANET D. (1993), *Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solutions. 2. In situ and ex situ Fourier transform infrared, NMR and X-ray photoelectron spectroscopy studies*, Langmuir.
- RAO H.K., ANTTI B.-M., CASES J.M., FORSSBERG K.S.E. (1988), *Studies on the adsorption of oleate from aqueous solution onto apatite*, in: E. Forssberg (ed.), *Development in Mineral Processing*, Proc. XVI Int. Miner. Process. Congr., Amsterdam, Vol. 10A, s. 625–636.
- ROTOBILSKAYA L.D., BOIKO N.N., KOGEVNIKOV A.O. (1979), *Dressing of phosphate ores*, Moscow, s. 261.
- SOMASUNDARAN P., ANANTHAPADMANABHAN K.P. (1979), *Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral/water system*, New York, Vol. 2, s. 777–800.
- SOMASUNDARAN P., ANANTHAPADMANABHAN K.P. (1984), *Dimerization of oleate in aqueous solutions*, J. Colloid Interface Sci., 99, s. 128–135.

Abramov A.A., Abramov Al.AI. (1996), Fizykochemiczny model flotacji apatytu, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 7–21, (w jęz. angielskim).

W wyniku analizy termodynamicznej układu apatyt–oleinian sodu–woda, badań spektroskopowych oraz testów flotacyjnych przy różnych pH ustalono, że optymalne warunki do tworzenia się oleinianu wapnia i flotacji apatytu są różne. Nowa hipoteza, łącząca optymalne warunki flotacji apatytu z zerowym ładunkiem powierzchni mineralnej, pozwala wyjaśnić szczegóły obserwowanej flotowalności apatytu, wypracować ilościowy fizykochemiczny model flotacji apatytu i wskazać optymalne warunki selektywnej flotacji węglanów i fosforanów na skalę przemysłową.

Zofia OCIEPA *

SKŁAD CHEMICZNY SKALENI Z DOLNEGO ŚLĄSKA A ICH FLOTOWALNOŚĆ W ROZTWORACH AMIN ALIFATYCZNYCH

Przedstawiono wyniki badań wykonanych dla naturalnych skaleni, różniących się składem chemicznym. Wykonano pomiary potencjału przepływu i wyznaczono elektrokinetyczny potencjał dzeta w funkcji pH, stężenia kwasu (HF, HCl) oraz chlorowodoru dodecyloaminy. Zbadano flotowalność tych skaleni w roztworach chlorowodorów amin alifatycznych od C₈ do C₁₄. Zarówno stan elektryczny powierzchni, jak i flotowalność badanych skaleni zależą od ich składu chemicznego. Zdecydowanie wyższą flotowalność wykazują skalenie potasowe niż sodowe. Flotowalność badanych skaleni rosła w szeregu: mikroklin > ortoklaz > mikropertyt mikroklinowy > oligoklaz > albit. Najefektywniejszym zbieraczem był chlorowodorek tetradekanoaminy.

WPROWADZENIE

W przyrodzie skalenie występują jako podstawowe minerały skałotwórcze skał magmowych: pegmatytów, granitów, skał przeobrażonych: porfirów, trachitów oraz skał osadowych typu arkozowego. W zależności od typu skał, genezy ich powstania oraz stopnia przeobrażenia, różnią się one składem mineralogicznym i chemicznym. Szczególnie zmienna jest ilość i rodzaj skaleni, łuszczyków, minerałów ilastych i innych. Dla zapewnienia produktom skaleniowym odpowiednich i stałych parametrów jakościowych, wymaganych przez ich użytkowników, do wzbogacania surowców skaleniowych należałoby wprowadzić flotację – jako metodę rozdziału skaleni i kwarcu z surowców krajowych (Ociepa 1991, 1994).

Za granicą, w praktyce flotacyjnej, do flotacji skaleni używa się mieszaniny amin alifatycznych o różnych rodnikach węglowodorowych. Podjęte badania miały na celu wyznaczenie potencjału dzeta skaleni w zależności od ich rodzaju i składu chemicznego oraz zbadanie wpływu długości łańcucha węglowodorowego wybranych amin alifatycznych na flotowalność skaleni ze złóż Dolnego Śląska.

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

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań były „czyste” skalenie wybrane z surowców skaleniowych ze złóż Dolnego Śląska. Wybrane, czyste skalenie poddane były analizie mineralogicznej, w której stosowano metody optyczne, rentgenograficzne i spektralną w podczerwieni. W wyniku tych badań, wybrane skalenie określono jako mikroklin, ortoklaz, mikroperyt mikroklinowy, oligoklaz i albit. Skład chemiczny tych skaleni, o uziarnieniu 0,1–0,2 mm, podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny „czystych” skaleni
The chemical composition of the feldspars applied in the experiments

Rodzaj skalenia	Zawartość [%]					
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Mikroklin	13,70	2,30	0,20	19,85	63,32	0,05
Ortoklaz	12,20	3,10	0,76	20,30	62,70	0,15
z Kowar						
Mikroperyt mikroklinowy	10,90	3,40	0,10	19,00	65,60	0,08
z Kowar						
Oligoklaz	0,60	9,50	3,50	22,60	62,16	0,08
ze Strzegomia						
Albit ze Szklar	0,35	10,80	0,75	21,40	64,84	0,07

Dla skaleni tych wykonano:

- pomiary potencjału przepływu i wyznaczono elektrokinetyczny potencjał dzeta,
- badania modelowe flotacji w rurce Hallimonda.

Dla wyznaczenia wartości potencjału elektrokinetycznego skaleni wykorzystano metodę potencjału przepływu (Fuerstenau 1956, Dolženková 1967, Stachurski 1969). Wartość potencjału dzeta wyznaczono mierząc wartość potencjału przepływu przy stałej różnicy ciśnień, pod wpływem której zachodził przepływ cieczy przez przegrodę porowatą oraz przewodność właściwą roztworu. Przegrodę porowatą stanowił badany skałki, o uziarnieniu 0,1–0,2 mm. W doświadczeniach używano wodę destylowaną o pH około 5,6 do 5,8 i przewodnictwie właściwym $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Flotacje skaleni wykonano w zmodyfikowanej rurce Hallimonda, o pojemności 100 cm³, wykonanej z polimetakrylanu. Odpowiednią aerację mętów zapewniał porowaty spiek umieszczony w dolnej części rurki i mieszadło mechaniczne. Obroty mieszadła były stałe. Powietrze dozowano przy pomocy mikropompy tłokowej. Do flotacji podawano 5 g próbki skaleni o uziarnieniu 0,1–0,2 mm. Do flotacji używano wodę destylowaną. Jako zbieracze sto-

sowano chemicznie czyste chlorowodorki amin alifatycznych: $C_8H_{17}NH_3Cl$, $C_{10}H_{21}NH_3Cl$, $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ oraz $C_{14}H_{29}NH_3Cl$. Do regulacji pH roztworów i mętów flotacyjnych używano: kwas solny (HCl), fluorowodorowy (HF) oraz wodorotlenek sodu (NaOH), analitycznie czyste.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

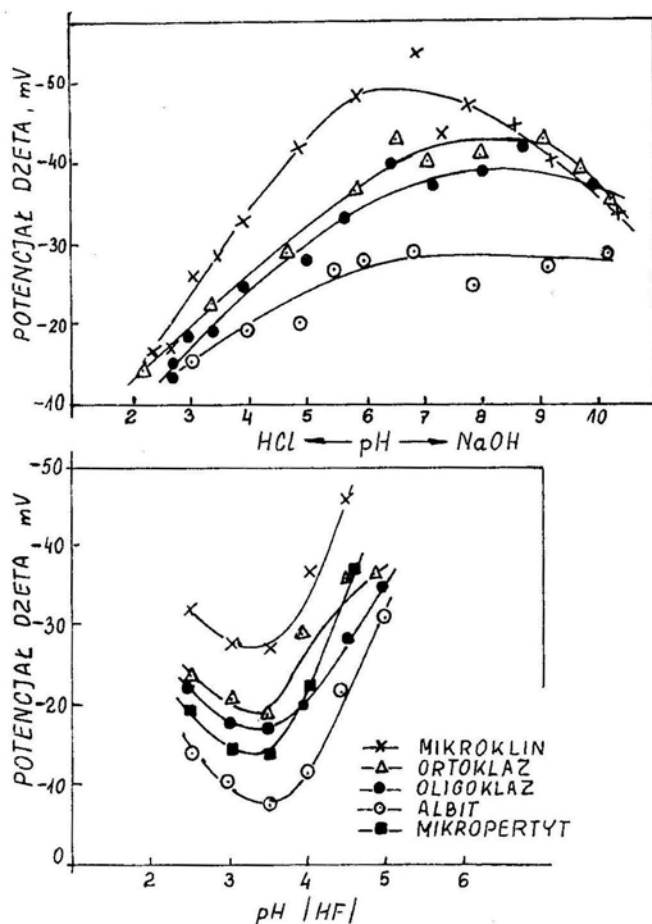
Pomiary potencjału przepływu

Wyznaczenie znaku i wartości potencjału elektrokinetycznego od pH, zdaniem wielu autorów, daje informacje umożliwiające, bardzo często, interpretację oddziaływań zbieracza z powierzchnią mineralną. W prezentowanej pracy wyznaczono potencjał dzeta skaleni w zależności od pH roztworu, gdy stężenie jonów wodorowych regulowano dodatkiem HCl lub HF oraz NaOH. Przebieg zmian potencjału dzeta przedstawiono na rys. 1. Wartość pH mierzono dla roztworu wyjściowego i po pomiarze potencjału przepływu. Na wykresie podano wartości po ustaleniu się równowagi w układzie roztwór wodny/skała, czyli pH po pomiarze. W tabeli 2 podano wartości potencjału dzeta badanych skaleni w wodzie destylowanej, pH ok. 5,8.

Przedstawione wyniki wskazują, że zarówno w wodzie destylowanej, jak i w badanym zakresie stężeń jonów wodorowych, wszystkie skalenie wykazują ujemny ładunek powierzchniowy. Obserwuje się jednak wyraźne zróżnicowanie wartości potencjału dzeta w zależności od rodzaju skalenia. Bezwzględne wartości potencjału są wyższe dla skaleni potasowych niż dla sodowych. Najniższe co do bezwzględnej wartości potencjału dzeta wykazuje albit, najwyższe mikroklin. Różnice potencjałów dla tych dwóch minerałów, prawie w całym zakresie pH (rys. 1), są rzędu 10 do 30 mV. Różnice potencjałów pomiędzy pozostałymi skaleniami są mniejsze i na ogół nie przekraczają 20 mV. W środowisku silnie kwaśnym, pH ok. 2,5–2,7, gdy stężenie jonów wodorowych regulowano dodatkiem kwasu solnego, wszystkie skalenie wykazują niskie, rzędu kilku lub kilkunastu mV potencjały dzeta. Różnice pomiędzy bezwzględnymi wartościami potencjałów poszczególnych skaleni są rzędu 2–4 mV.

Z rozważań wielu autorów (Buckenham, Rogers 1954; Schubert 1964, 1967; Tröndle i in. 1969; Warren, Kitchener 1972; Ney 1973; Chan i in. 1986), dotyczących właściwości powierzchniowych glinokrzemianów wynika, że o stanie elektrycznym powierzchni skaleni decydują grupy: krzemowo-tlenowe ($\equiv SiOH$), glinowo-tlenowe ($\equiv AlOH$) oraz kationy zajmujące w siatce krystalicznej skaleni przestrzenie międzyskieletowe. Przyjmując za Schubertem (1967), że w środowisku słabo kwaśnym, pH powyżej 4, o wartości ładunku powierzchniowego skaleni decydują grupy krzemowo-tlenowe i kationy z przestrzeni międzyskieletowych – grupy glinowo-tlenowe w tym zakresie pH są mało aktywne (Parks 1962, 1965; Tschapek i in. 1974) – można przyjąć, że różnice w wartościach potencjałów dzeta badanych skaleni wynikają z różnic

w ilości czynnych na powierzchni grup krzemowo-tlenowych i z różnic w szybkości przechodzenia z powierzchni skaleni do roztworu kationów sodu, potasu i wapnia.



Rys. 1. Potencjał elektrokinetyczny skaleni w funkcji pH roztworu, w obecności kwasu solnego i fluorowodorowego

Fig. 1. Electrokinetic potential of feldspars as a function of the pH of solution, when fluorine and hydrochloric acids are present

W roztworach kwasu fluorowodorowego (rys. 1), w zakresie badanego pH ok. 4,5–2,5, nie zmienia się znak potencjału dzeta, jest on nadal ujemny, obserwuje się jednak większe zróżnicowanie co do bezwzględnej wartości. Najwyższe wartości potencjału (około -32 mV, przy $\text{pH} = 2,5$) wykazuje mikroklin, najniższe albit; około -14 mV. Obserwowany wzrost ujemnych wartości potencjału dzeta w porównaniu z wartościami w obecności HCl, można tłumaczyć oddziaływaniem jonów fluoru z powierzchnią skaleni i ich adsorpcją w warstwie powierzchniowej.

Na rysunku 2 przedstawiono przebieg zmian potencjału dzeta skaleni w zależności od stężenia aminy w wodzie destylowanej przy pH ok. 5,7–5,9. Wraz ze wzrostem stężenia chlorowodoru dodecyloaminy maleje ujemna wartość potencjału dzeta dla wszystkich badanych skaleni. Spadek potencjału jest jednak szybszy i większy co do bezwzględnej wartości dla skaleni potasowych niż dla sodowych, np. różnica co do bezwzględnej wartości potencjałów dzeta w wodzie destylowanej i w roztworze

Tabela 2. Wartości potencjału dzeta badanych skaleni w wodzie destylowanej
Dzeta potential values of the feldspars in distilled water

Skaleń	Wartość potencjału dzeta [mV]
Mikroklin	- 75,5
Ortoklaz	- 66
Mikroperyt mikroklinowy	- 54
Oligoklaz	- 59,5
Albit	- 48,5

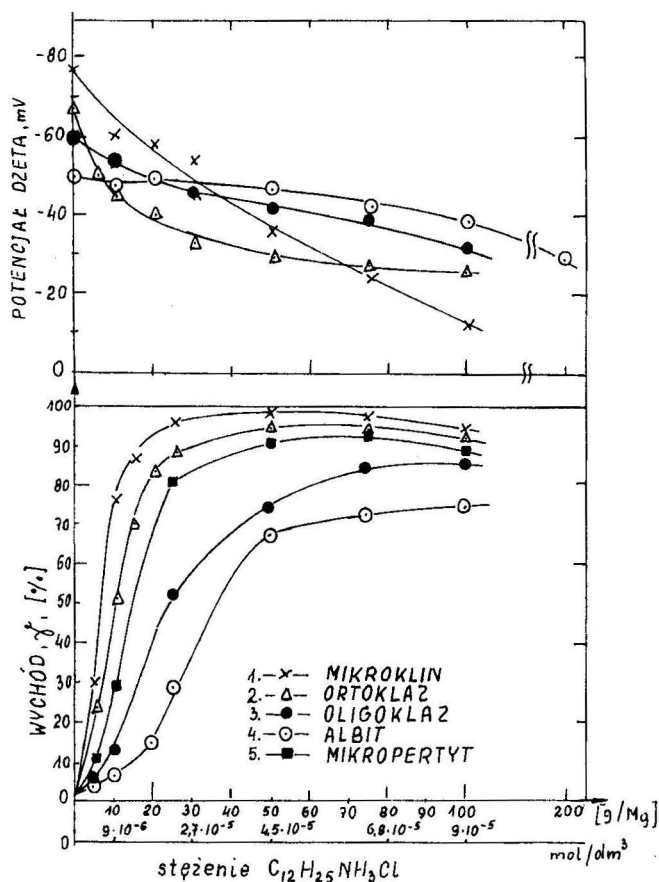
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$ o stężeniu $9 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ wynosi około 60 mV dla mikroklinu i ok. 14 mV dla albitu. Z przebiegu krzywych obrazujących zmiany potencjału dzeta można wnioskować, że przy stężeniu aminy powyżej $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, na powierzchni badanych skaleni (z wyjątkiem mikroklinu) dochodzi do pewnego stanu wysycenia i dalsze zmiany wartości potencjału dzeta są już bardzo małe.

WYNIKI FLOTACJI

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki flotacji skaleni w zależności od ilości i rodzaju chlorowodorów amin alifatycznych. Na rysunku 2 podano wyniki flotacji skaleni w wodzie destylowanej w zależności od ilości dodawanego chlorowodoru dodecyloaminy. Przebieg krzywych wykazuje, że istnieją wyraźne różnice w flotowalności skaleni potasowych i sodowych. W całym badanym zakresie stężeń zbieracza do $9 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, wychody skaleni potasowych są większe niż oligoklaz i albitu. Już przy ilości aminy ok. 25 g/Mg, wychody skaleni potasowych przekraczają 80% (ok. 96% dla mikroklinu), gdy dla oligoklaz wynoszą ok. 52% i około 30% dla albitu. Wyniki wykazują także, że i flotowalność skaleni potasowych jest różna w zależności od ich składu chemicznego. Najlepiej flotował mikroklin, gorzej mikroperyt mikroklinowy. Różnice w flotowalności skaleni są wyższe przy niższych ilościach zbieracza (poniżej 50 g/Mg) i maleją wraz ze wzrostem ilości aminy. Biorąc pod uwagę zmiany flotowalności i potencjału dzeta (rys. 2), lepszą flotowalność skaleni potasowych można tłumaczyć wyższym ujemnym ładunkiem powierzchniowym tych skaleni i silniejszymi oddziały-

waniami pomiędzy kationami zbieracza i bardziej ujemną powierzchnią skaleni potasowych niż sodowych, wykazujących niższe ujemne wartości potencjału dzeta.

Flotacyjny rozdział skaleni od kwarcu przy użyciu amin jako zbieraczy, prowadzi się w środowisku kwaśnym, pH poniżej 3, w obecności HF. W związku z tym, flotację (w celu określenia aktywności flotacyjnej skaleni w roztworach chlorowodoroków amin alifatycznych o różnej długości łańcucha węglowodorowego) wykonano w wodzie zakwaszonej kwasem fluorowodorowym do pH ok. 2,5.



Rys. 2. Potencjał elektrokinetyczny skaleni i ich flotowalność w zależności od stężenia chlorowodoru dodecyloaminy ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$), pH flotacji = 5,7–5,9, czas flotacji 30 s

Fig. 2. Electrokinetic potential of feldspars and their floatability depending on the concentration of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$. The flotation pH = 5,7–5,9, flotation time 30 s

Selektywną flotację skaleni i kwarcu w obecności kwasu fluorowodorowego, najczęściej tłumaczy się tym (Taggart, Arbiter 1946; Buckenham 1954; Bruyn 1955;

Gaudin, Fuerstenau 1955; Joy, Manser 1966; Hill i in. 1969; Derkacz i in. 1971; Warren, Kitchener 1972; Chan i in. 1986), że HF rozpuszcza powierzchniowe grupy krzemowo-tlenowe, co uniemożliwia adsorpcję aminy na powierzchni kwarcu. Na powierzchni skaleni, dzięki obecności glinu, jony fluoru mające taki sam promień jonowy jak jony OH^- , mogą zastępować te ostatnie na powierzchni skaleni i tworzyć trwałe kompleksy fluoroglinowe, które będą brać udział w dalszej adsorpcji aminy. Jony aminy (w roztworach HF), zdaniem tych autorów, wiązane są na powierzchni skaleni poprzez jon fluoru.

Wyniki flotacji skaleni, w zależności od stężenia, dla amin zawierających od 8 do 14 węgli w łańcuchu, przedstawiono na rys. 3. Przedstawione dane wykazują, że z użytych do flotacji amin, chlorowodorek oktyloaminy jest dla badanych skaleni zbieraczem najmniej aktywnym. Świadczą o tym: wysokie zużycie aminy – do 600 g/Mg – i dłuższe czasy flotacji – 1 minuta. Otrzymane wyniki potwierdzają znaną zależność, że wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego rośnie wychód flotowanego minerału, przy niższych zużyciach zbieracza i krótszym czasie flotacji. W świetle uzyskanych wyników, dla badanych skaleni, dobre jako zbieracze wydają się być aminy: C_{10} i C_{12} . W obecności chlorowodoru dodecyloaminy ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$), przy ilości ok. 40 g/Mg nadawy i czasie flotacji 30 s, wychód mikroklinu wynosił ok. 99%, a ortoklaz, mikroperytu i albitu odpowiednio: około 90%, 84% i 50%. Dla aminy $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ podobne wyniki uzyskano dopiero przy ilości ok. 150 g/Mg nadawy i po czasie flotacji 1 min.. Przy użyciu aminy C_{12} w ilości powyżej 70 g/Mg (ok. $6,8 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³), obserwowano silną flokulację skaleni potasowych. Silną flokulację, praktycznie dla wszystkich skaleni, obserwowano podczas flotacji w roztworach chlorowodoru tetradekanoaminy ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$) – flokulacja zachodziła już przy stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ (około 10 g/Mg nadawy). Obserwowane zjawisko flokulacji było przyczyną spadku wychodu skaleni (rys. 3) we flotacji w roztworach aminy C_{12} i C_{14} .

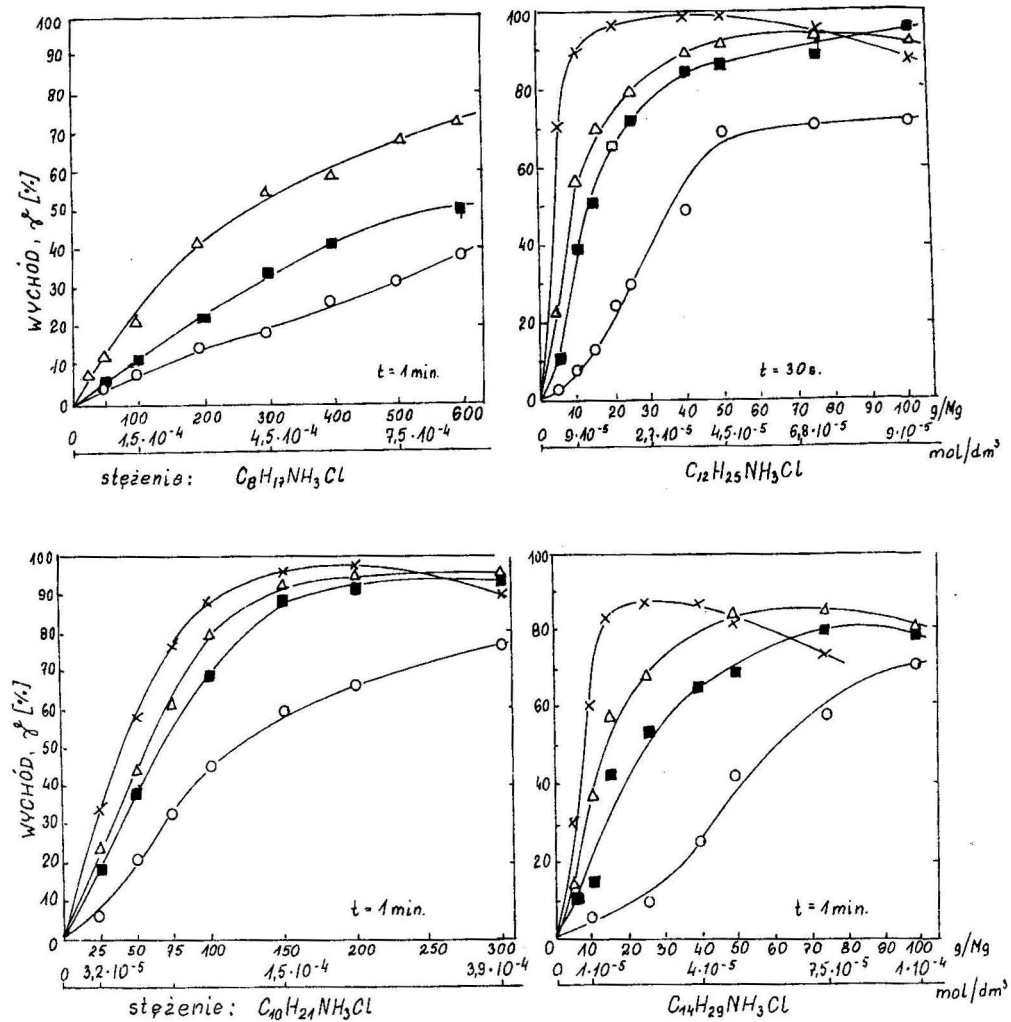
PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Przedstawione w pracy wyniki pomiarów potencjału przepływu skaleni różniących się składem chemicznym oraz wyniki flotacji tych skaleni w roztworach chlorowodorów amin alifatycznych o różnej długości łańcucha węglowodorowego pozwalają na wysunięcie następujących uogólnień:

– W badanym zakresie pH od około 2 do 11, skalenie wykazują ujemne wartości potencjału dzeta, którego wielkość co do bezwzględnej wartości zależy od pH roztworu, a w środowisku kwaśnym także od rodzaju kwasu użytego do regulacji stężenia jonów wodorowych (HCl i HF). Wartość elektrokinetycznego potencjału dzeta zależy także od składu chemicznego skaleni i jest – w tych samych warunkach na ogół wyższa dla skaleni potasowych. W obecności kwasu fluorowodorowego obserwuje się wzrost ujemnych wartości potencjału dzeta skaleni w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla kwa-

su solnego. Można to tłumaczyć adsorpcją jonów fluoru w warstwie powierzchniowej skaleni.

– Różnice stanu elektrycznego powierzchni skaleni znajdują odzwierciedlenie w wynikach flotacji. W roztworach chlorowodorków amin alifatycznych skalenie potasowe wykazują wyższą aktywność flotacyjną, np. w środowisku kwaśnym, pH ok. 2,6 (HF),



Rys. 3. Wpływ stężenia chlorowodorków amin alifatycznych na wyniki flotacji skaleni; pH flotacji ok. 2,6 (HF);
 × – mikroklaz, Δ – ortoklaz, ■ – mikroperytyt, ○ – albit

Fig. 3. Influence of the concentration of hydrochlorides of aliphatic amines on the results of the feldspar flotation; the flotation pH ca. 2,6 (HF);

× – microcline, Δ – orthoclase, ■ – mikrocline mikroperthyte, ○ – albite

przy użyciu jako zbieracza chlorowodoru dodecyloaminy, wychody skaleni potasowych przekraczają 90%, gdy dla albitu – w tych samych warunkach – wynoszą około 50%.

– Stwierdzono, że w roztworach chlorowodorów amin alifatycznych zawierających od 8 do 14 węgli w rodniku, flotowalność skaleni zależy od ich składu chemicznego. W tych samych warunkach wychody flotowanych skaleni były tym wyższe, im większa była zawartość potasu w badanym skaleniu.

Flotowalność badanych skaleni rosła w szeregu: mikroklin > ortoklaz > mikroperyt mikroklinowy > oligoklaz > albit.

Rodzaj aminy – długość łańcucha węglowodorowego – miała bardzo istotny wpływ na wyniki flotacji skaleni. Z badanych chlorowodorów amin, najmniej aktywnym zbieraczem był chlorowodorek oktyloaminy ($C_8H_{17}NH_3Cl$), świadczą o tym niskie wychody skaleni, przy wysokim zużyciu zbieracza – około 600 g/Mg nadawy – i dłuższym czasie flotacji w porównaniu z pozostałymi aminami.

W procesie flotacji skaleni obserwowano zjawisko flokulacji, które narastało wraz ze wzrostem stężenia aminy i długości łańcucha węglowodorowego. Najsilniejszą flokulację, praktycznie dla wszystkich skaleni, obserwowano przy użyciu chlorowodoru aminy C_{14} – zachodziła ona już przy stężeniu aminy ok. $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

Badania finansowane przez KBN, prace własne, nr 10.100.216.

LITERATURA

- BUCKENHAM M.H., ROGERS J. (1954), *Flotation of Quartz and Felspar by Dodecylamine*, Trans. Inst. Min. Met. No. 64.
- CHAN G., GABRIELOVA L., VLASOVA N. (1986), *Flotacionnye reagenty i ich primenenie*, Moskwa, Nedra, 1986.
- DERKACZ A.G., KOGAN D.I., PRADJED G.P. (1971), IWUZ Cvetnaja Metallurgija, No.5.
- DOLŽENKOVA A.N., STELCYN G.S. (1967), *Issledowanije elektrokinetičeskogo potencjala pri izučeni mehanizma flotacionnogo processa*, Trudy Mechanobr, t.1
- FUERSTENAU D.W. (1956), *Measuring Dzeta Potentials by Streaming Potential Techniques*, Mining Eng.
- GAUDIN A.M., FUERSTENAU D.W. (1955), *Quartz Flotation with Cationic Collectors*, Mining Eng.
- HILL T.E., KENWORTHY I.H. i in. (1969), *Separation of Feldspar, Quartz and Mica from Granite*, Report of Investigations.
- JOY A.S., MANSER R.M. i in. (1966), *Flotation of silicates*, Trans. Inst. Min. Met., C, vol.75.
- NEY P. (1973), *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*, Vien-New York.
- OCIEPA Z. (1991), *Określenie warunków otrzymywania wysokojakościowych koncentratów skaleniowych z granitu „Karpniki”*, Gosp. Sur. Min., t.7, z.3.
- OCIEPA Z. (1994), *Ocena porównawcza odpadów granitowych jako surowców do produkcji koncentratów skaleniowych*, Gosp. Sur. Min., t.10, z.3.
- PARKS G.A., BRUYN P.L. (1992), *The zero point of charge of oxides*, J. Phys. Chem. No. 66.
- PARKS G.A. (1995), *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex system*, Chem. Reviews, nr 65.
- RYKOV K.E. i in. (1968), *Sobiratelnaja sposobnost jonnoj i molekularnoj form amina pri flotacji kwarcu*. IWUZ. Cvetnaja Metallurgija, No. 4.

- SCHUBERT H. (1964), *Über einige Probleme der Adsorption von Alkylaminhydrochloriden an Salzmineralen*, Freiberg Forschungshefte, A 316.
- SCHUBERT H., ABIDO A.M. (1967), *Über die Aktivierung von Orthoklas mit HF bei der Flotation mit kationaktiven Sammlern.*, Bergakademie, No. 10.
- STACHURSKI J. (1969), *Rola pewnych zjawisk elektrycznych w procesie flotacji*, Zesz.Probl.Górnictwa PAN, t.7, z.1.
- TAGGART A.F., ARBITER N. (1946), *The Chemistry of Collection of Nonmetallic Minerals by Amine-type Collectors*, Transactions AIMME, vol. 169.
- TRÖNDLE H.M., CLEMENT M., BREHLER B. (1969), *Beitrag zur Flotierbarkeit von Koalinit und Feldspat mit Aminen als Sammler*, Keramische Zeitschrift, No. 7 i 8.
- TSCHAPEK M., TCHEICHVILI L., WASOWSKI C. (1974), *The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO₂ + Al₂O₃ mixtures*, Clay Minerals, No.10.
- WARREN L.J., KITCHENER J.A. (1972), *Role of fluoride in the flotation of feldspar: adsorption on quartz, corundum and potassium feldspar*, Trans. Inst. Mining and Met., C 81.

Ociepa Z. (1996), Chemical composition of feldspars from Dolny Śląsk deposits and their floatability in the solutions of aliphatic amines, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, (23–32), (Polish text)

The results of the investigations made for natural feldspars different as far as their chemical compositions are concerned have been presented. The measurements of the streaming potential have been carried out and the zeta electrokinetic potential as a function of pH, concentrations of acids (HF and HCl), and dodecylamine hydrochloride has been determined. The floatability of these feldspars in the solution of the hydrochlorides of aliphatic amines C_x to C₁₄ has been investigated. Moreover, the investigations showed that both the electrical state of the surface and floatability of the investigated feldspars depend on their chemical composition. Higher floatability is presented by potassium than sodium feldspars. Floatability of the investigated feldspars increased according to the following sequence: microcline > orthoclase > microcline micropertite > oligoclase > albite. Tetradecylamine hydrochloride has proved to be most effective.

A.M. SALEH*, J. ISKRA**

EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYETHYLENE GLYCOL FROTHERS ON THEIR PERFORMANCE IN LOW RANK COAL FLOTATION

In this study, the effect of molecular weight of polyethylene glycol frothers on flotation of low rank coal was investigated. Four frothers of molecular weights equal to 400, 600, 1000 and 1500 were tested. These frothers were referred to, throughout the text, as PG400, PG600, PG1000 and PG1500, respectively. The obtained data showed that polyethylene glycol of molecular weight equal to 1000 or higher provided worse results. The best performance, i.e., high flotation recovery, rate and selectivity, was observed for PG600 while PG400 performed worse than PG600 and better than PG1000 and PG1500. The best performance of PG600 was attributed to its greater surface activity over all other tested frothers.

INTRODUCTION

Froth flotation is an interactive engineering system consisting of three major components: chemistry, equipment and operating conditions (Klimpel 1984). Frothers are considered as major variables in the chemical component. A frother molecule consists of polar and nonpolar groups which make it preferentially adsorb and orient at the water/air interface and does not form stable bonds at mineral surfaces (Booth, Freyberger 1962). Leja and Schulman's (1954) experimental results have revealed the possibility of frother molecules to adsorb at collector-coated mineral surfaces. Interactions between frother and collector molecules are also well documented in the works of Leja (1956/1957). Since frother molecules accumulate preferentially at the water/gas interface, they actively interact with collector molecules at the moment of the particle/bubble collision and attachment. It is well established that frothers reduce induction time and hence, make flotation process more kinetic (Laskowski 1989). Some authors (Klimpel, Hansen 1987) still see the ability of frother to disperse air into fine bubbles, which helps in stabilizing the froth, is the most important characteristics of frother. Several approaches were suggested to improve frother performance in flotation process. First,

*Department of Mining, Faculty of Engineering, Alazhar University, Cairo, Egypt.

**Department of Mineral Processing and Waste Treatment, Silesian Technical University, Gliwice, Poland.

Kumar et al. (1986) indicated the synergetic effect of mixing frothers and stated that it is more advantageous than using any one of them. Mixing frother and collector or emulsification of collector with nonionic frothers was also reported (Read et al. 1989). Recently, flotation research was extended towards quantifying frother chemistry/particle size interactions. These studies led to new frothers that efficiently recover fine or coarse grains (Hansen, Klimpel 1986; Hansen et al. 1986; Klimpel, Hansen 1988).

This study investigates the effect of molecular weight of a polyethylene glycol frother on its performance in low rank coal flotation.

EXPERIMENTAL

Materials

Coal used in this study was of the steam type of the rank of 31.1 according to the Polish Classification Standards (Polish Standards 1950). According to ASTM Standards, it can be considered as lignite or as subbituminous coal. It was obtained from Paryz mine, Dąbrowa Górnicza, Poland. It contained 27% ash and 3.2% total sulphur. Commercial diesel oil was used as a collector. Four polyethylene glycols were applied and tested as frothers. The general chemical formula of the frothers is:



The frothers applied are characterized by molecular weights equal to 400, 600, 1000 and 1500. These frothers were referred to, throughout the text, as PG400, PG600, PG1000 and PG1500, respectively. All these reagents were prepared and supplied by Institute of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Silesian Technical University, Gliwice, Poland.

Methods

Flotation tests were carried out in a mechanical subaeration laboratory flotation machine equipped with a 1-liter capacity cell. Raw coal was received from the mine as coarse lumps. These lumps were crushed with a jaw crusher to 1 mm size. The product from the jaw crusher was dry ground, using a ball mill (70% filling), to a size of -0.2 mm. After each run, the product was dry screened on a 0.2 mm large scale sieve. The -0.2 mm size fractions obtained from different runs were collected while +0.2 mm fractions were combined and returned to the mill until all material passed through the 0.2 mm screen. A representative sample of the flotation feed was wet sized using a Ro-Tap shaker and a set of laboratory sieves. The ash content in the obtained different size fractions was determined. Also, small samples were collected by a riffle sampler from the flotation feed and delivered directly to ash analysis. The size distribution of the considered flotation feed as well as the ash content are shown in Table 1. All flotation tests

were carried out using tap water at 10% pulp density (solids by weight). The coal sample (100 g) was agitated for 5 min to ensure complete wetting of the coal surface, then the pulp was conditioned with diesel oil collector for 5 min and for 1 min with the considered frother. For the kinetic tests, the concentrate was collected after the following time periods: 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 and 4.00 min. Otherwise, one concentrate was collected after 4 min flotation time. The time was measured from the moment when the air was introduced into the cell. The pulp level was kept constant by adding more water during flotation. The pulp density, aeration rate ($5 \text{ dm}^3/\text{min}$), speed of the flotation machine impeller (3800 r.p.m) and paddle velocity (10 runs/min) were kept constant during all tests. All flotation tests were carried out at the neutral pH range of 5.9–6.1. pH was adjusted using HCl and NaOH solutions. The concentrate as well as the tailings were filtered in a vacuum filter and dried in an electric drier at 80–100 °C, weighed with an electric balance and analyzed for ash content. The surface tension of the aqueous solutions of the considered frothers was determined with a stalagmometer.

Table 1. Size distribution of the considered flotation feed

Size mm	Wt %	Ash %
–0.200 + 0.150	08.04	18.86
–0.150 + 0.102	20.32	18.10
–0.102 + 0.075	10.69	17.90
–0.075 + 0.060	07.48	25.29
–0.060	53.47	33.37
Total	100.00	26.29

RESULTS AND DISCUSSION

It is worth to mention that dosages of reagents (diesel oil and considered frothers) were expressed in kg of frother per ton of coal.

Figures 1 and 2 illustrate the effect of diesel oil dosage on coal flotation as a function of the frother type with regard to coal recovery and concentrate ash content respectively. In all cases, constant frother dosage equal to 1.5 kg/t was applied. It is clear that increasing molecular weight of the polyethylene glycol to 1000 or more leads to a worse results, in particular, with respect to coal recovery. Also, while PG400 has a better performance than PG1000 and PG1500 with regard to coal recovery, it showed a lower coal recovery and higher concentrate ash content than PG600. PG1000 showed better performance than PG1500. The best coal recovery and concentrate grade is obtained with PG600. For all investigated frothers, the coal recovery increases as diesel oil dosage increases. With regard to concentrate ash content, there is a trend indicating de-

creasing ash content with the increase of diesel oil dosage increases in the case of PG1000 and PG1500, while opposite effects are observed in the case of PG400 and PG600.

Figures 3 and 4 illustrate the effect of frother dosage on coal recovery and concentrate ash content, respectively. In all cases, a constant diesel oil dosage equal to 2.93 kg/t was applied. It is clear that both a high frother dosage and a low one have

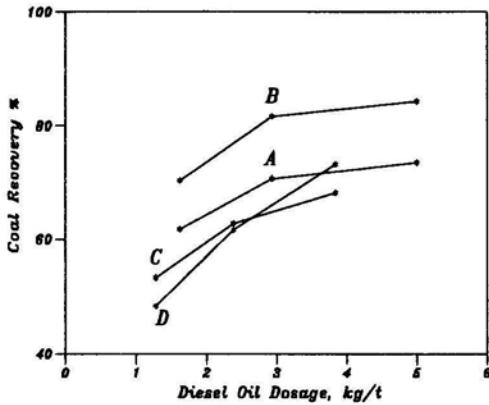


Fig. 1. Effect of diesel oil dosage on coal recovery as a function of frother type. 1.5 kg/t frother dosage, flotation time 4 min. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

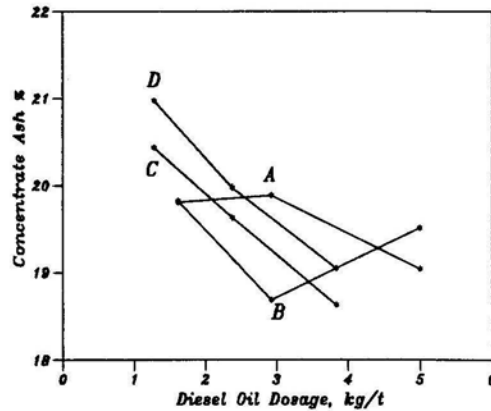


Fig. 2. Effect of diesel oil dosage on concentrate ash content as a function of frother type. 1.5 kg/t frother dosage, flotation time 4 min. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

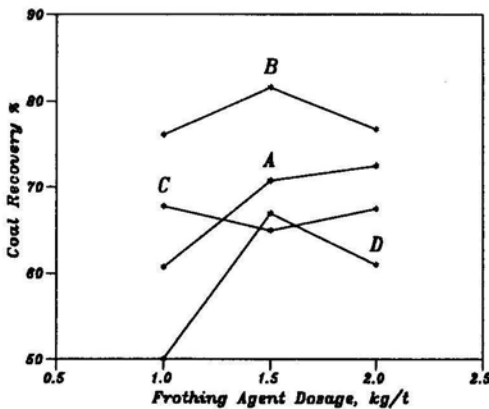


Fig.3. Effect of frother dosage on coal recovery. 2.93 kg/t diesel oil dosage, flotation time 4 min. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

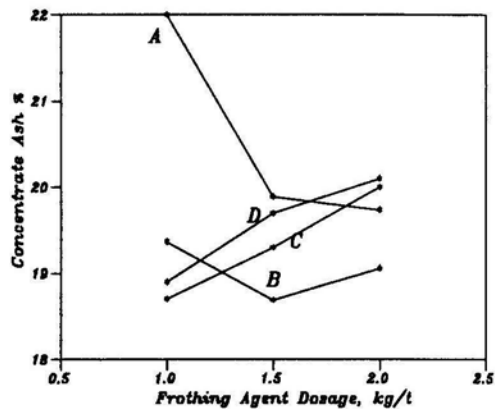


Fig. 4. Effect of frother dosage on concentrate ash content. 2.93 kg/t diesel oil dosage, flotation time 4 min. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

a harmful effect. Such harmful effect is sometimes reflected in coal recovery or in concentrate grade or in both. A low dosage of PG400 is the most harmful with regard to concentrate ash content. Also, as observed above, performance of PG1000 is better than that of PG1500. Over the range of frother dosage under investigation (1–2 kg/t), PG600 showed the best performance. PG1000 and PG1500 were characterized by increasing concentrate ash content as frother dosage increased. On the other hand, this tendency is not observed for other investigated frothers. These frothers, i.e. PG400 and PG600 produce decreasing and decreasing, followed by increasing, ash content in the concentrate, respectively as frother dosage increases.

Figure 5 illustrates recovery–time profiles of the considered frothing agents. Constant diesel oil (2.93 kg/t) and constant frother dosage (1.5 kg/t) were applied. This procedure was carried out to illustrate the effect of frother type (as a function of its molecular weight) on the flotation kinetics. The modified two-parameter first-order model (Eq. 1) was selected to estimate equilibrium recovery (R) and flotation rate constant (k). In this model,

$$r = R \left(1 - \frac{1}{kt} \right) [1 - \exp(-kt)] \quad (1)$$

r is cumulative recovery and t is flotation time. The application of this model was justified and was found to be more appropriate than the simple classical first order model (Klimpel 1980; Dowling et al. 1985). It is clear that the highest ultimate recovery is obtained with PG600. The ultimate recovery follows the order: PG600 > PG400 > PG1000 > PG1500. There is no apparent difference in the flotation rate between investigated frothers.

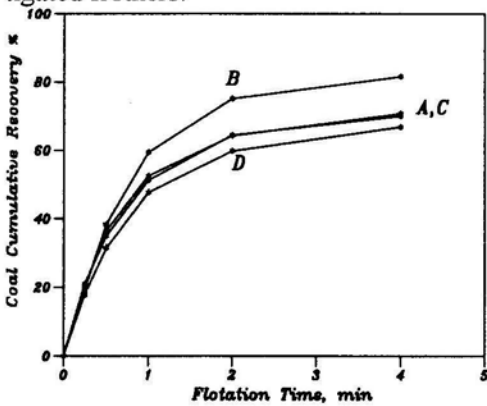


Fig. 5. Recovery–time profiles of considered frothing agents. 2.93 kg/t diesel oil dosage and 1.5 kg/t frother dosage. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

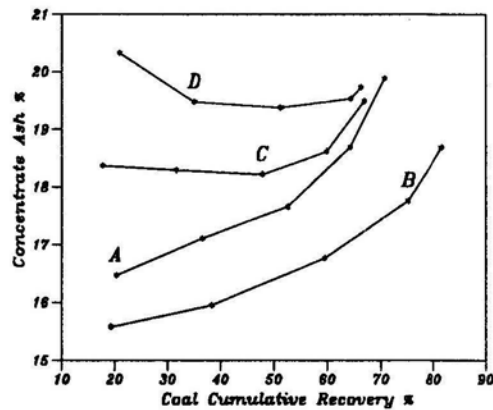


Fig. 6. Grade–recovery profiles of considered frothing agents. 2.93 kg/t diesel oil dosage and 1.5 kg/t frother dosage. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

Figure 6 shows grade–recovery profiles of the investigated frothing agents. It is clear that PG600 is the most selective frother. The frother selectivity follows the order: PG600 > PG400 > PG1000 > PG1500. It is obvious that increasing molecular weight of the polyethylene glycol frother to at least 1000 has a harmful effect on selectivity.

Figure 7 summarizes the effect of molecular weight of the polyethylene glycol frother on its performance. Coal recovery and concentrate ash content were considered as evaluation parameters. The results presented in this figure were obtained at 2.93 kg/t diesel oil dosage, 1.5 kg/t frother dosage and after 4 min flotation time. It is clear that while a little effect of molecular weight was observed with regard to concentrate ash content, a remarkable decrease in coal recovery is observed when the molecular weight of polyethylene glycol goes beyond 600. This figure illustrates the best performance of PG600 over other investigated frothers. It is worth mentioning that the range of molecular weights between 600 and 1000 was not investigated throughout this work. Hence, investigating the effect in this range is highly recommended to determine the molecular weight of the polyethylene glycol frother that gives the best performance, i.e., PG600 or other in the range of 600–1000.

Figure 8 shows the effect of frother concentration on the surface tension of its aqueous solution. It is clear that the surface activity of the investigated frothers follows the order: PG600 > PG400 > PG1000 > PG1500. Thus, one can conclude that the observed best performance of PG600 over other frothing agents may result from

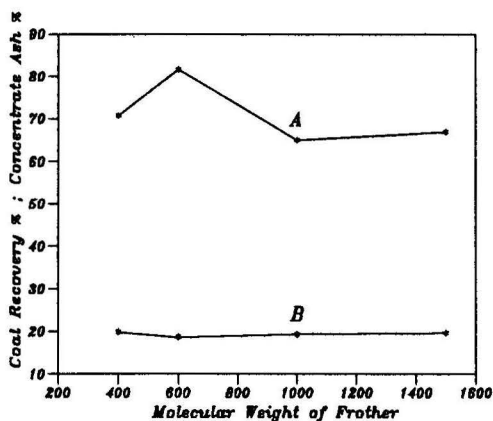


Fig. 7. Effect of molecular weight of polyethylene glycol frother on coal recovery (A) and on concentrate ash content (B). 2.93 kg/t diesel oil, 1.5 kg/t frother and flotation time 4 min

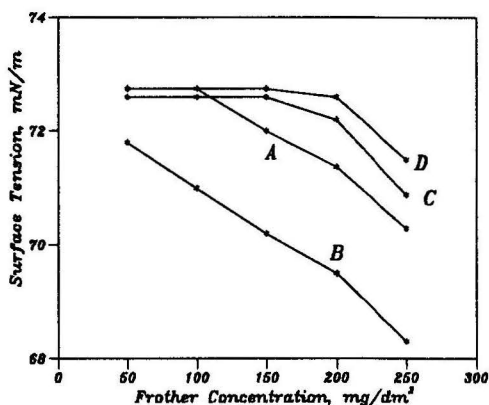


Fig. 8. Effect of frother concentration on surface tension of its aqueous solution. A – PG400, B – PG600, C – PG1000 and D – PG1500

its higher surface activity. This result may be justified by the fact that the stability of froth is governed by surface tension. With regard to this phenomenon, the obtained

flotation results agree well with the surface tension results. Also one can see that as the molecular weight of polyethylene glycol frother increases its surface activity also increases to some limit, and then begins to decrease. This phenomenon is very clear, in particular, if one notices that PG1000 and PG1500 on one side and PG400 on the other have lower surface activity than PG600.

CONCLUSIONS

This study presents the effect of the molecular weight of a polyethylene glycol frother in low rank coal flotation. Four chemical frothers characterized by molecular weights equal to 400, 600, 1000 and 1500 were considered. These reagents were referred to, throughout the text, as PG400, PG600, PG1000 and PG1500. The experimental results showed that increasing molecular weight of a polyethylene glycol frother to 1000 or higher leads to a worse performance. At a specific diesel oil dosage (3 kg/t), the coal recovery as well as frother selectivity followed the order: PG600 > PG400 > PG1000 > PG1500. Also, PG600 showed the highest flotation rate. Hence, it seems that the best performance with regard to all considered flotation parameters, i.e. flotation recovery, rate and selectivity, is obtained with PG600. The best performance of PG600 was attributed to its higher surface activity. It was found also that a high frother dosage as well as a low one has a harmful effect on flotation results. This harmful effect was reflected in coal recovery for some frothers and in concentrate ash content for others. Therefore, one can conclude that the performance of the polyethylene glycol frother improves as its molecular weight increases until it reaches a maximum (600 in this study). With further increase in molecular weight, the performance of polyethylene glycol frother becomes worse. Investigating the performance of polyethylene glycol frothers with molecular weights in the range of 600–1000 is highly recommended.

REFERENCES

- KLIMPEL R.R. (1984), *Use of Chemical Reagents in Flotation*, Chem. Engineering, Vol. 91, No. 18, s. 75–79.
- BOOTH R.B., FREYBERGER W.L. (1962), *Froths and Frothing Agents*, in: Froth Flotation – 50 Anniversary Volume, Fuerstenau D.W. (ed.), AIME, New York, s. 258–296.
- LEJA J., SCHULMAN J.H. (1954), *Flotation Theory – Molecular Interactions Between Frothers and Collectors at Solid/Liquid/Air Interfaces*, Trans AIME, Vol. 199, s. 221.
- LEJA J. (1956/1957), *Mechanisms of Collector Adsorption and Dynamic Attachment of Particle to Air Bubbles as Derived from Surface Chemical Studies*, Trans. IMM, Vol. 66, s. 425.
- LASKOWSKI J. (1989), *Thermodynamic and Kinetic Flotation Criteria* in: *Frothing in Flotation* – J.S. Laskowski (ed.), Gordon and Breach, New York, s. 25–41.
- KLIMPEL R.R., HANSEN R.D. (1987), *Frothers*, in: *Reagents in Mineral Technology*, Somasundaran, P., Moudgil, B.M. (eds.), Marcel Dekker, New York, s. 385–409.
- KUMAR S.G., BHATTACHARYYA K.K., REDDY P.S.R., SASTRI S.R.S., NARASIMHAN K.S. (1986), *Synergetic Effect of Frothers on Coal Flotation*, Coal Prep. Vol. 2, s. 201–206.

- READ R.R., CAMP L.R., SUMMERS M.S., RAPP D.M. (1989), *The Influence of Reagent Type on the Kinetics of Ultrafine Coal Flotation*, Powder Tech., Vol. 59, s. 153–162.
- HANSEN R.D., KLIMPEL R.R., *The Influence of Frothers on Particle Size and Selectivity in Coal/Sulphide Mineral Flotation*, Trans. AIME, (1986), Vol. 280, s. 1804–1811.
- HANSEN R.D., BERGMAN R.L., KLIMPEL R.R. (1986), *Improved Coarse Particle Frother Chemistry*, U. S. Patent 4, 582, 596.
- KLIMPEL R.R., HANSEN R.D. (1988), *Improved Fine Particle Frother Chemistry*, U.S. Patent Pending.
- Polish Standards (1950), PN/G 97002, Classification of Coals – Coal Ranks.
- KLIMPEL R.R. (1980), *Selection of Chemical Reagents for Flotation*, in: Mineral Processing Plant Design, 2nd Edition, Mular, A. and Bhappu R. (eds), AIME, New York, s. 907–934.
- DOWLING E.C., KLIMPEL R.R., APLAN F.F. (1985), *Model Discrimination in the Flotation of Coal*, AIME Annual Meeting, New York.

Saleh A.M., Iskra J. (1996), Wpływ masy cząsteczkowej speniaczy polietylenowo-glikolowych na flotację węgla niskouwęglonych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 33–40 (w jęz. angielskim).

Badano wpływ masy cząsteczkowej speniaczy polietylenowo-glikolowych na wyniki flotacji węgla nisko uwęglonego. Zbadano cztery speniacze o różnych masach cząsteczkowych: 400, 600, 1000 i 1500. W tekście oznaczono je jako PG400, PG600, PG1000 i PG1500. Otrzymane wyniki badań wskazują, że speniacze o masie cząsteczkowej 1000 i wyższej dają gorsze wyniki flotacji węgla niż speniacze o mniejszych masach cząsteczkowych. Najlepsze wyniki flotacji, czyli wysoki uzysk, selektywność rozdziału oraz dobrą kinetykę procesu otrzymuje się dla speniacza PG600, ustępuje mu nieco aktywnością speniacz PG400. Tak dobre działanie w procesie flotacji węgla speniacza PG600 można tłumaczyć tym, że z badanych speniaczy wykazywał największą aktywność powierzchniowo czynną.

Leokadia RÓG*, Jerzy SABLİK*

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA I REFLEKSYJNOŚĆ FRAKCJI WĘGLOWYCH O RÓŻNEJ KRYTYCZNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Średnia wartość krytycznej energii powierzchniowej węgla jest jednym z parametrów charakteryzujących własności węgla. Zależy ona w sposób istotny od budowy chemicznej i stopnia uwęglenia substancji organicznej. Badano wydzielone z węgli kamiennych frakcje o różnej krytycznej energii powierzchniowej i wykazano, że ich skład petrograficzny zmienia się w sposób charakterystyczny w zależności od napięcia powierzchniowego roztworu użytego do rozdziału. We frakcjach o mniejszej energii powierzchniowej wzrasta udział macerałów grupy wityrynytu, a maleje udział macerałów grupy inertynytu. Znacznie obniża się w nich zawartość substancji mineralnej. Skład chemiczny wydzielonych frakcji jest również zróżnicowany. Frakcje o mniejszej energii powierzchniowej wykazują większą zawartość węgla, wodoru i azotu. Refleksyjność macerałów o mniejszej energii powierzchniowej jest większa, szczególnie w przypadku macerałów inertynitowych.

WSTĘP

Opracowana w latach osiemdziesiątych metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (Fuerstenau et al. 1991; Diao, Fuerstenau 1991) umożliwia badania dostarczające nowych lub bardziej precyzyjnych informacji o niektórych właściwościach węgla. Wyznaczana tą metodą krytyczna energia powierzchniowa może być rozważana jako odzwierciedlenie złożonej budowy węgla, może być zatem miarą niektórych jego właściwości, takich jak stopień uwęglenia (Wierzchowski, Sablik 1991; Sablik, Róg 1995), hydrofobowość powierzchni (Fuerstenau et al. 1990), stopień utlenienia powierzchni (Fuerstenau et al. 1989) itp. Metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej może dostarczyć także informacji o zmianach własności powierzchniowych węgla lub innych minerałów, będących skutkiem zwilżania ich powierzchni różnymi odczynnikami chemicznymi (Sablik, Wierzchowski 1992; Sablik, Wierzchowski 1994; Sablik, Wierzchowski 1995). Wyniki badań uzyskiwane na tej drodze są wykorzystywane zarówno w rozważaniach teoretycznych, jak i do celów użytkowych, w przypadku takich procesów, jak: flotacja, aglomeracja olejowa, sedymentacja, odwadnianie i inne.

*Główny Instytut Górnictwa, 40-166 Katowice, pl. Gwarków 1.

W dalszym ciągu niniejszego opracowania przedstawiono wyniki badań frakcji węglowych wydzielonych metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej, z punktu widzenia ich budowy chemicznej, petrograficznej oraz stopnia uwęglenia określonego wskaźnikiem refleksyjności.

PRZEDMIOT BADAŃ

Przedmiotem badań były próbki węgla gazowo-płomiennego z KWK „Halemba” oraz ortokoksowego z KWK „Zofiówka”. Charakterystykę węgla wyjściowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka węgla wyjściowych*
Coal characterisation*

Kopalnia	Typ węgla	A^a	Grupy macerałów (% obj.)			Substancje mineralna (% obj.)
			Witrynit	Liptynit	Inertynit	
„Halemba”	32,2	7,76	68	9	20	3
„Zofiówka”	35,1	6,55	82	2	13	3

*Typ węgla według PN-82/G-97002

Średnia krytyczna energia powierzchniowa węgla z kopalni „Halemba” wynosi $47,9 \text{ mJ/m}^2$, a niejednorodność energetyczna powierzchni ziarn $10,2 \text{ mJ/m}^2$. Dla węgla z kopalni „Zofiówka” liczby te wynoszą odpowiednio $43,2 \text{ mJ/m}^2$ i $6,9 \text{ mJ/m}^2$.

METODYKA BADAŃ

Wydzielanie frakcji węglowych różniących się krytyczną energią powierzchniową

Próbki badanych węgla rozdrabniano stopniowo do uziarnienia poniżej $300 \mu\text{m}$, a następnie wydzielono klasę ziarnową $200\text{--}300 \mu\text{m}$. Otrzymane ziarna poddawano rozdziałowi metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej na powierzchniach wodnych roztworów metanolu o napięciach powierzchniowych 60 mN/m , 50 mN/m i 40 mN/m metodą opisaną wcześniej (Fuerstenau et al. 1991). Uzyskane frakcje analizowano następnie ze względu na skład chemiczny, skład petrograficzny oraz refleksyjność.

Analiza zawartości macerałów i substancji mineralnej we frakcjach

Analizę budowy petrograficznej frakcji wykonano na zglądach ziarnowych przygotowanych według PN-92/G-04563. Jako substancji wiążącej użyto żywicy syntetycznej Epidian 5 zmieszanej z utwardzaczem w stosunku 5:1. Po wyszlifowaniu i wypolerowaniu zglądy

analizowano w świetle odbitym, niespolaryzowanym w imersji olejowej (zastosowano olejek imersyjny, nieschnący o współczynniku załamania światła $n_{D23} = 1,5180 \pm 0,0004$). W analizie wykorzystano mikroskop firmy Reichert. Oznaczanie zawartości macerałów i substancji mineralnej przeprowadzono metodą punktową. Wykonano 500 odczytów dla każdego zglądu, pokrywając jego powierzchnię siatką punktów pomiarowych. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono procentowy udział macerałów grupy wityrynytu, liptynytu i inertynytu oraz substancji mineralnej w % objętościowych.

Oznaczanie refleksyjności składników petrograficznych frakcji

Wskaźnik refleksyjności (R) jest jednym z podstawowych parametrów oceny stopnia uwęglenia substancji organicznej węgla. Oznaczanie polega na pomiarze natężenia fotonów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od wypolerowanej powierzchni badanego węgla. Pomiarów współczynnika refleksyjności składników petrograficznych wydzielonych frakcji dokonano na tych samych zglądach ziarnowych, na których oznaczono zawartość macerałów. Oznaczanie wykonano zgodnie z PN-92/G-04524, mikroskopem firmy Opton, wyposażonym w fotopowielacz, w świetle odbitym w imersji olejowej (parametry olejku podano wcześniej). Pomiarów wykonano na macerałach grupy wityrynytu (kolinicie), grupy liptynytu (sporynicie) i grupy inertynytu (semifuzynicie i fuzynicie). Odczytów dokonywano dla punktów wzdłuż linii rozmieszczonych równomiernie na całej powierzchni zglądu. W przypadku oznaczania średniej refleksyjności wityrynytu i liptynytu wykonano 100 pomiarów, w przypadku inertynytu, z powodu dużego rozrzutu między wartościami, dokonano 300 odczytów. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono średnią refleksyjność poszczególnych macerałów w % objętościowych.

Analiza chemiczna frakcji

Badania budowy chemicznej wydzielonych frakcji objęły podstawowe parametry analizy technicznej, tzn.: zawartość wilgoci (W^a), i popiołu (A^a) oraz analizę składu elementarnego obejmującą: zawartość węgla (C^a), wodoru (H^a) i azotu (N^a). Wszystkie oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami:

- zawartość wilgoci i popiołu według PN-92/G-04560;
- zawartość węgla, wodoru i azotu według procedury zgodnej z normami klasycznymi (normy PN-90/G-04525 i PN-79/G-04523), opracowanej w Laboratorium Oceny i Prognoz Jakości Węgla GIG, automatycznym analizatorem LECO-CHN-600.

Wyniki analizy elementarnej przeliczono na stan suchy bezpopiołowy (daf) według PN-91/G-04510.

WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Wyniki analiz mikroskopowych frakcji o różnej energii powierzchniowej zestawiono w tabeli 2. Zawartość macerałów jest zróżnicowana. Z dwóch frakcji uzyskanych

z jednego węgla, przy użyciu cieczy o danym napięciu powierzchniowym, frakcja pływająca w porównaniu z frakcją tonącą wykazuje wyższą zawartość macerałów grupy wityrynytu, niższą zawartość macerałów grupy inertynitu oraz, z wyjątkiem jednego przypadku, znacznie niższą zawartość substancji mineralnej. Wyjątkiem tym są frakcje uzyskane z węgla KWK „Halemba” przy użyciu cieczy o napięciu powierzchniowym 60 mN/m, w których substancja mineralna, oznaczona mikroskopowo, rozłożyła się równomiernie w frakcji pływającej i tonącej.

Udział liptynytu w budowie frakcji nie wykazuje regularności. Procentowo, w większości przypadków, jest go więcej w frakcjach pływających.

W miarę obniżania napięcia powierzchniowego roztworu użytego do rozdzielania, zmienia się charakterystycznie skład maceralny frakcji pływających i tonących. Wzrasta procentowy udział wityrynytu od 69% obj. do 84 % obj. w frakcjach pływających uzyskanych z węgla KWK „Halemba” i od 82% obj. do 87% obj. w frakcjach pływających z KWK „Zofiówka”. Równocześnie maleje zawartość macerałów grupy inertynitu, mniej regularnie od 20% obj. do 10% obj. w frakcjach pływających KWK „Halemba” oraz z większą regularnością od 15% obj. do 10% obj. w przypadku frakcji pływających otrzymanych z węgla KWK „Zofiówka”.

Zawartość substancji mineralnej we wszystkich frakcjach pływających jest niska, maksymalnie 2% obj. O stopniu czystości frakcji pływających świadczą pośrednio udziały procentowe substancji mineralnej w frakcjach tonących. Na przykład w przypadku próbki nr 4 (tab. 2) zawartość ta wynosi 26% obj. (w węglu wyjściowym zawartość substancji mineralnej wynosiła 3% obj.).

Zarówno w przypadku węgla KWK „Halemba”, jak i węgla KWK „Zofiówka”, najkorzystniejszy skład petrograficzny, z technologicznego punktu widzenia, wykazują frakcje uzyskane przy użyciu roztworu o napięciu powierzchniowym 40 mN/m. Frakcje pływające w obu tych przypadkach wykazują najwyższą zawartość wityrynytu, najniższą zawartość inertynitu i bardzo niską zawartość substancji mineralnej.

Wyniki oznaczania refleksyjności składników petrograficznych wydzielonych frakcji zestawiono w tabeli 2. Wartości wskaźników refleksyjności są mało zróżnicowane, chociaż prawie w każdym przypadku refleksyjność wityrynytu frakcji pływającej jest nieco wyższa od refleksyjności wityrynytu odpowiadającej jej frakcji tonącej. Silniej zaznaczone tendencje tego typu stwierdzono w przypadku refleksyjności inertynitu we frakcjach o różnej energii powierzchniowej. Ponadto w przypadku węgla z obu kopalń, w frakcjach pływających, uzyskanych przy użyciu roztworu o napięciu powierzchniowym 40 mN/m, refleksyjność inertynitu jest najniższa w porównaniu z refleksyjnością inertynitu w pozostałych frakcjach pływających.

Wyniki analiz chemicznych wydzielonych frakcji przedstawiono w tabeli 3. Porównując zawartość popiołu w frakcjach pływającej i tonącej uzyskanych z tej samej prób-

Tabela 2. Skład petrograficzny i refleksyjność składników petrograficznych w frakcjach o różnej energii powierzchniowej.
 Petrographic composition and reflectance of petrographic components in fractions with different surface energies.

Kopalnia	Numer próbki	Napięcie powierzchniowe roztworu (mN/m)	Fracja	Wychód frakcji (% wag.)	Grupy macerałów (%obj.)			Substancja mineralna SM (%obj.)	Refleksyjność (%)		
					Witrynit	Liptynit	Inertynit		Witrynit R_{Ovt}	Liptynit R_{OL}	Inertynit R_{OI}
„Halemba”	1	60	plywająca	80	69	10	19	2	0,71	0,20	1,91
			tonąca	20	63	10	25	2	0,69	0,20	1,74
Typ węgla 32.2	2	50	plywająca	68	70	10	20	śl	0,72	0,20	1,73
			tonąca	32	60	9	21	10	0,71	0,21	1,61
	3	40	plywająca	15	84	5	10	1	0,71	0,22	1,72
			tonąca	85	69	7	21	3	0,72	0,22	1,61
„Zofiówka”	4	60	plywająca	90	82	2	15	1	1,09	0,66	2,14
			tonąca	10	61	1	12	26	1,08	0,72	2,04
Typ węgla 35.1	5	50	plywająca	87	84	1	13	2	1,09	0,69	2,09
			tonąca	13	72	2	14	12	1,07	0,66	1,89
	6	40	plywająca	52	87	3	10	śl	1,04	0,71	1,94
			tonąca	48	79	2	16	3	1,09	0,66	1,85

Typ węgla wg PN-82/G-97002

Tabela 3. Wyniki analiz chemicznych frakcji węglowych o różnej energii powierzchniowej
Chemical analysis results of coal fractions with different surface energies

Kopalnia	Numer próbki	Napięcie powierzchniowe roztworu (mN/m)	Frakcja	Wychód frakcji (% wag.)	Zawartość (% wag.)						
					A ^a	C ^a	H ^a	N ^a	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}
„Halemba”	1	60	plywająca	80	6.37	74.94	5.66	1.07	82.43	6.23	1.18
			tonąca	20	11.62	69.93	4.83	0.93	81.82	5.65	1.09
Typ węgla 32.2	2	50	plywająca	68	6.16	74.42	6.08	1.02	81.86	6.09	1.12
			tonąca	32	10.96	70.27	4.53	0.93	81.54	5.25	1.08
„Zofiówka”	3	40	plywająca	15	4.49	75.03	5.62	1.05	81.78	6.13	1.14
			tonąca	85	9.00	71.66	4.82	0.97	81.30	5.45	1.09
Typ węgla 35.1	4	60	plywająca	90	4.58	82.28	5.35	1.25	87.35	5.67	1.33
			tonąca	10	27.67	58.48	2.95	0.92	82.15	4.13	1.23
	5	50	plywająca	87	4.26	82.63	5.54	1.20	87.40	5.87	1.27
			tonąca	13	23.32	63.57	3.21	0.95	84.04	4.24	1.25
	6	40	plywająca	52	2.41	84.79	5.71	1.29	88.12	5.94	1.34
			tonąca	48	9.74	77.26	4.21	1.14	86.71	4.72	1.28
Objasnienie: typ węgla wg PN-82/G-97002 () ^a – wartości parametrów w próbce analitycznej (stan powietrzno suchy) () ^{daf} – wartość parametrów przeliczona na stan suchy bezpopiołowy											

ki obserwuje się znacznie, czasem kilkukrotnie, wyższą zawartość popiołu w frakcjach tonących, natomiast we wszystkich frakcjach pływających zawartość popiołu jest niższa od zawartości popiołu w węglu, z którego zostały wydzielone. W miarę obniżania napięcia powierzchniowego użytego do rozdziału, zawartość popiołu w frakcjach pływających maleje od 6,37% wag. do 4,49% wag. w przypadku węgla z KWK „Halemba” oraz od 4,58% wag. do 2,41% wag. w przypadku węgla KWK „Zofiówka”.

Skład elementarny wydzielonych frakcji nie wykazuje charakterystycznych zmian. W przypadku wszystkich próbek, frakcja pływająca wykazuje wyższe zawartości węgla (C^{daf}), wodoru (H^{daf}) i azotu (N^{daf}) w porównaniu z odpowiadającą jej frakcją tonącą, co pośrednio świadczy o niższej zawartości w niej tlenu (O^{daf}). Zawartość węgla w frakcjach pływających z KWK „Halemba” maleje przy obniżaniu napięcia powierzchniowego, co związane jest najprawdopodobniej ze zmniejszaniem się zawartości inertynitu, macerału bogatego w węgiel. W węglu z KWK „Zofiówka” natomiast zawartość C^{daf} w frakcjach pływających wzrasta w tym samym kierunku, pomimo obniżania zawartości inertynitu. Spowodowane jest to tym, że zawartość pierwiastka C w wityrnicie, którego zawartość wyraźnie wzrasta, jest wysoka i to rekompensuje ubytek pierwiastka C, związany z obniżaniem się zawartości inertynitu.

WNIOSKI

Budowa chemiczna i petrograficzna frakcji węglowych o różnej energii powierzchniowej jest zróżnicowana. Z dwóch frakcji uzyskanych z jednego węgla metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej, frakcja pływająca, w porównaniu z frakcją tonącą, wykazuje wyższą zawartość macerałów grupy wityrnicu, niższą zawartość macerałów grupy inertynitu oraz znacznie niższą zawartość substancji mineralnej. W miarę obniżania napięcia powierzchniowego cieczy użytej do rozdzielania, w otrzymanych frakcjach pływających wzrasta procentowy udział wityrnicu i maleje zawartość inertynitu. Refleksyjność (R_o) wszystkich składników petrograficznych w frakcjach pływających jest nieco wyższa od ich refleksyjności w frakcjach tonących. Szczególnie wyraźnie uwidacznia się to w przypadku inertynitu.

Zawartość popiołu (A^b) w każdej frakcji pływającej jest niższa, czasem nawet kilkakrotnie, od zawartości popiołu w frakcji tonącej uzyskanej przy użyciu cieczy o tym samym napięciu powierzchniowym i niższa od zawartości w próbce wyjściowej węgla.

Frakcja pływająca wykazuje wyższą zawartość węgla (C^{daf}), wodoru (H^{daf}) i azotu (N^{daf}) w porównaniu z zawartością tych pierwiastków w frakcji tonącej uzyskanej z tej samej próbki węgla przy użyciu cieczy o tym samym napięciu powierzchniowym.

LITERATURA

- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterisation of wettability of solid parties by film flotation II. Theoretical analysis*, Coloids and Surfaces 60, 145–160.

- FUERSTENAU D.W., DIAO J., Yang C.C (1989), *On the dry thermal and wet chemical oxidation of coal*, Fluid Particle Separation Journal 2, 3.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., HANSON J.S. (1990), *Estimation of the distribution of surface sites and contact angles on coal particles from film flotation data*, Energy and Fuels 4, 34, 34–37.
- FUERSTENAU D.W., DIAO J., WILLIAMS M.C. (1991), *Characterization of wettability of solid particles by film flotation I. Experimental investigation*, Colloids and Surfaces 60, 127–144.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K. (1992), *Evaluation of the influence of flotation reagents on the hydrophobicity of coal using the film flotation method*, Fuel 4, 71, 474–475.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K. (1994), *The effect of prewetting with flotation reagents on the surface energy of coal*, Coal Preparation 15, 25–34.
- SABLİK J., RÓG L. (1995), *Refleksyjność i energia powierzchniowa*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 29, 39–46.
- SABLİK J., WIERZCHOWSKI K. (1995), *The film flotation method applied to determine surface energy of coal wetted with flotation reagents*, Archives of Mining Sciences 40, 1, 111–120.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1991), *Wartości krytyczne energii powierzchniowej polskich węgli kamiennych określone metodą „film flotation”*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 173–178.

Róg L., Sablik J. (1996), Petrographical characteristic and reflectance of coal fractions of different critical surface energies, Physicochemical Problems of Mineral Processing 30, 41–48 (Polish Text).

Mean critical surface energy of coal is one of the parameters which can be used for characterisation of coal properties. The critical surface energy depends on the chemical structure and coalification degree of carbonaceous matter in coal. Selected from coal fraction with different surface energy were tested. It was shown that the petrographic composition of the fractions change according to the surface tension of the solution used for separation. The fractions of low critical surface energy contained more macerals of the vitrinite group and less macerals of the inertinite group. The content of mineral matter in this fractions was significantly lower. The chemical composition of the tested fractions was also different because the fractions of low critical surface energy had a greater content of carbon, hydrogen and nitrogen. The reflectance of the macerals of low critical surface energy fractions, was higher especially in the case of the inertinite macerals group.

F. MICHALÍKOVÁ^{*}, L. FLOREKOVÁ^{**}, M. BENKOVÁ^{**}

FLOTATION OF SLOVAK FLY ASHES

For using energetical fly ashes in the civil engineering it is necessary to reduce their combustible substance residue (csr) content. The fly ashes in the quantity of about 1 Mt were being sedimented during 26 years in a sludge bed. The average content of the csr is around 32%. For removing the csr the flotation was used. The optimization of the flotation conditions for certain contents of the csr is described in the paper.

INTRODUCTION

Fly ashes, the waste of the power production industry, are utilized world wide but only from 1 to 40% of them is used commercially. The utilization of the fly ashes in the civil engineering applications, the largest potential consumer, is limited due to the presence of the non-burnt coal particles also called combustible substance residue (csr). The aim of this study is to determine basic parameters of the flotation, the consumption of the collector during flotation as well as the kinetics of flotation to produce products with reduced amount of csr which meet standards set up by potential users of the fly ashes.

EXPERIMENTAL

The samples of fly ashes were taken from a sludge bed consisting of several layers. The upper layer was 60 cm thick and the average content of csr was 31%. The middle layer was 50 cm thick and its csr content was 37%, while the lower layer, 45 cm thick, contained 25%. The average concentration of csr in the sludge was 32.7%.

The csr was determined by the loss by ignition (lbi) method. The csr content in different size fractions of all three samples as well as in the fresh fly ashes is given in Table 1. The residual concentration of the Flotacol NX collector was determined by the permanganate and dichromate methods as the demand for oxygen in mg O₂/dm³.

^{*} Department of Mineral Processing and Environmental Protection, BERG Faculty, Technical University of Košice, Slovakia.

^{**} Department of Management and Process Control, BERG Faculty, Technical University of Košice, Slovakia.

Table 1. Particle size analysis of black coal fly ash and the content of csr in different fractions

Fraction mm		Upper layer		Middle layer	
		Weight yield %	csr content (by l.b.i.) %	Weight yield %	csr content (by l.b.i.) %
0.25	+0.315	0.06	30.60	1.65	65.12
	-0.315	0.18	45.35	1.23	73.48
0.15	-0.25	1.48	67.61	5.11	74.61
0.10	-0.15	7.33	72.76	12.27	75.58
0.09	-0.10	8.62	70.87	7.66	64.43
0.071	-0.09	3.08	57.64	4.45	44.52
0.056	-0.071	2.40	50.56	5.44	50.39
0.040	-0.056	6.65	44.70	9.22	33.37
	-0.004	70.20	18.00	52.97	17.16
Feed:		100.00	31.14	100.00	37.10
Fraction mm		Lower layer		Fresh fly ash	
		Weight yield %	csr content (by l.b.i.) %	Weight yield %	csr content (by l.b.i.) %
0.25	+0.315	0.08	50.79	0.08	73.36
	-0.315	0.08	57.24	0.23	76.39
0.15	-0.25	0.92	70.76	2.81	73.33
0.10	-0.15	5.16	76.28	5.95	70.43
0.09	-0.10	3.58	66.19	2.75	55.84
0.071	-0.09	3.58	52.12	5.21	52.69
0.056	-0.071	5.41	55.96	2.07	39.20
0.040	-0.056	7.98	31.51	6.18	29.46
	-0.004	73.21	14.85	74.72	13.90
Feed:		100.00	25.32	100.00	23.28

RESULTS AND DISCUSSION

The Slovak standards (STN 72 2060–70) require, depending on application, either 0.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or no more than 10% of csr in the products containing combustible material. To meet these standards, physical separation methods, for instance screening, can successfully be used if the content of the csr is only 2–5% higher than it is permitted by the standards. For example the brown coal fly ash containing 5.6% csr become a usefull product after removal of the coarse (+0.63 mm) fraction. The oversized product contains 40.3% csr at the weight yield 7.5% and recovery equal to 54%, while the undersized product contains only 2.8% csr at the weight yield equal to 92.5% and 46%

recovery (Michalíková et al. 1993). In the case of the investigated fly ashes, which were produced by burning black coal, the screening alone was not sufficient to remove the csr. Therefore, flotation was chosen as the most promising method of separation. After evaluation of different collectors available for flotation of the combustible substances from the fly ashes the non-ionic collector FLOTACOL NX (FNX) was selected. It consists of 15–30% weight percent of OXO-HE foamer and 70–85% weight percent of K 315 mineral oil. Besides good collectibility it is also cheap and its residual concentration in the flotation products is low. The latter feature is very desired from the environmental point of view.

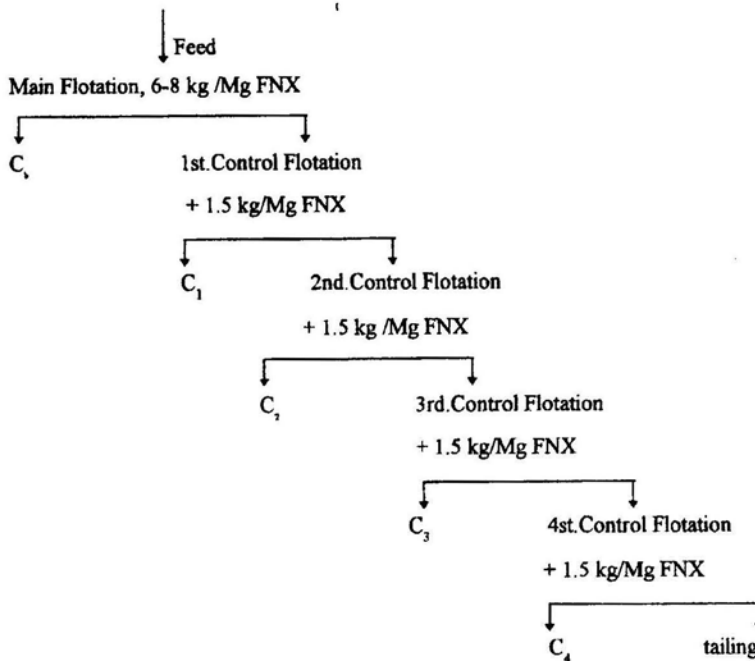


Fig. 1. The flowsheet of flotation tests

The flotation tests were carried out according to the flowsheet shown in Fig. 1. The amount of the collector required for a complete flotation of the csr in the sample for the investigated samples was between 6 and 14 kg/Mg. The results of flotation for the sample taken from the lower layer of the sludge bed are given in Table 2. According to Table 2 the first 6–8 kg/Mg dose of the collector provides concentrates with the yield of 30–40% and the csr content between 64 and 72%. During testing it was noticed that slime particles coating the unburnt coal prevented the adsorption of the collector prohibiting some csr particles from floating.

To learn about the kinetics of fly ashes flotation a new series of tests were carried out according to the flowsheet shown in Fig. 2.

Table 2. Results of flotation of Slovak black coal fly ashes

Concentrates	Quantity of collector %	Weight yield of concentrate %	Content of the csr in tailing %
C _b	57	31.1	18.3
C ₁	11	7.9	13.0
C ₂	11	6.8	7.5
C ₃	11	5.9	1.9
C ₄	11	4.1	0.2

The collector was added to the agitated pulp in one dose. The results for the sample taken from the lower layer of the sludge are shown in Table 3. The results of flotation can be described by the following empirical equation

$$C = C_0 \exp(-0.45t), \quad (1)$$

where t denotes time of flotation, c_0 is the content of the csr in the feed, and c_n is the content of the csr in the flotation fly ash waste (tailing) while C is the content of csr in the tailing at given time t .

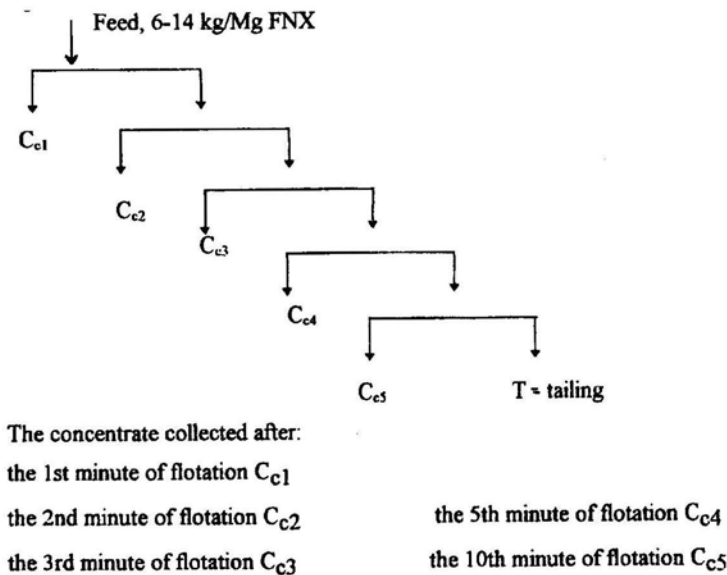


Fig. 2. Flowsheet of flotation to determine the kinetics of flotation

The values of C for different samples of the fly ashes (characterized by C_0) as a function of time of flotation are given in Table 4. The values of C_1 – C_4 , representing the values of the csr content in the tailing after appropriate time of flotation, which were

calculated from Eq.1, are also given in the table. For comparison purpose the values of csr required by the Slovak standard in the form of C_n values are also given in Table 4. It results from the table that to achieve first standard with $C_n = 10\%$ the whole sample needed only 2.45 min of flotation while to achieve the standard with $C_n = 0.5\%$ up to 9.2 min of flotation is needed. The change of the csr with time of flotation in the tailing for initial content of csr equal to 35% is given in Fig. 3.

Table 3. Kinetics of fly ash flotation for sample taken from the lower layer of the sludge bed

Flotation time min	Weight yield %		Content of csr %	Recovery of csr %
	F	100.00	26.88	100.00
1	C ₁	22.65	75.37	63.51
2	C ₂	11.13	71.24	29.50
3	C ₃	3.24	40.47	4.88
5	C ₄	0.87	11.06	0.36
10	C ₅	0.55	3.56	0.07
	T	61.56	0.73	1.68

Table 4. Theoretical dependence of the content of csr in the chamber product (tailing) on the time of flotation

t min	C _n %	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
0.0		C ₀ = 34.34	C ₀ = 38.18	C ₀ = 26.88	C ₀ = 24.09
2.45	11.40	12.68	8.93	8.00	10.00
3.30	7.00	7.78	8.65	6.09	5.46
3.75	6.00	6.35	7.06	4.97	4.46
3.90	5.00	5.94	6.60	4.65	4.17
4.30	4.00	4.96	5.51	3.88	3.48
4.70	3.00	4.14	4.61	3.24	2.91
5.50	2.00	2.89	3.21	2.26	2.03
9.20	0.50	0.55	0.61	0.43	0.38

Figure 3 also shows the relationship between the amount of collector which is consumed during the separation of products having the csr content consistent with standards. The results can be fitted with the following empirical formula:

$$Z = 100\exp(-0.7t^{-1}). \tag{2}$$

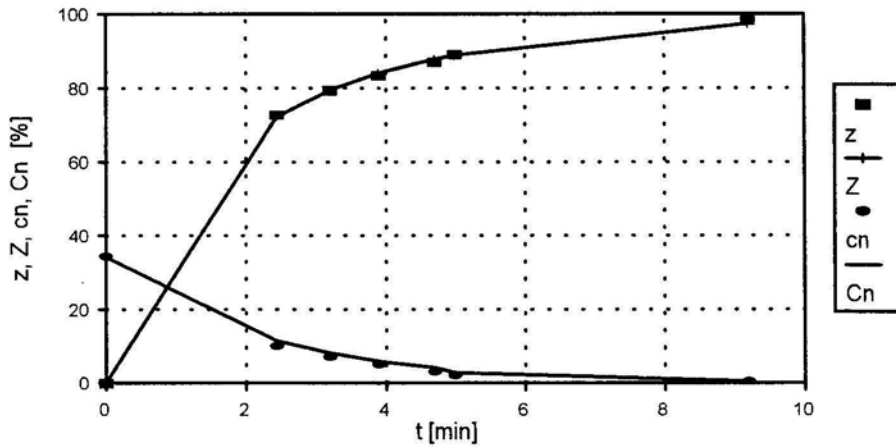


Fig. 3. Results of flotation of Slovak black coal fly ashes. The solid lines represent the content of combustibles in refuse as a function of the flotation time [$C = C_0 \exp(-0.45t)$] and the collector consumption during flotation [$Z = 100 \exp(0.7 t^{-1})$]

Table 5. Optimum dose of Flotakol NX collector and its residual concentration after flotation of fly ash from sludge bed, fresh fly ash, and black coal

Sample	csr %	Consumption of Flotakol NX collector kg/Mg	Residual concentration of collector in main flotation as % of added amount of the collector
Fly ash from the sludge bed Layer:			
Upper	34.34	9	11.50
Middle	38.13	10	8.22
Lower	26.88	6	5.17
Fresh fly ash	24.09	6	6.75
Black coal	64.03	0.5	19.84

From the point of view of consumption of the collector, the technological aim is:

$$\lim_{t \rightarrow t_{cc}} Z \rightarrow 100$$

where t_{cc} is the required time for total consumption of the collector. It results from Fig. 3 that for 6–14 kg/Mg t_{cc} is equal to 9–12 min. However, it seems to be not practical to prolong the time of flotation over 5 minutes.

The flotation results of black coal fly ashes and black coal with the FNX and its residual concentration are presented in Table 5.

CONCLUSIONS

The high content of csr in the fly ashes forces producers to treat them as wastes because the ashes cannot be used in civil engineering applications. It was shown in this paper that flotation is able to reduce substantially, down to 1%, the content of the csr in the ashes from black coals. After flotation, the tailings are of high quality and they can be used as substitutes of natural zeolites (Koloušek et al. 1993; Kovanda and Koloušek 1993) while the concentrates can be recycled and used in the power plants.

REFERENCES

- KOLOUŠEK D., MATĚJKA Z., KUSÁ H., PROCHÁZKOVÁ E., OBŠASNÍKOVÁ J. (1993), *Application of zeolites prepared from fly ashes at removing metal ions from waste waters*, International Conference: Energetical wastes and environment, Piešťany, Slovakia, s.106–110.
- KOVANDA F., KOLOUŠEK D. (1993), *Possibilities of utilization of synthetic zeolites at removing ammonium ions from waste waters*, International Conference: Energetical wastes and environment, Piešťany, Slovakia, s. 111–115.
- MICHALÍKOVÁ F. (1992), *Investigation of possibilities of fly ash utilization*, Research report 1992, (Contract No. 6/91), s. 1–115.
- MICHALÍKOVÁ F., BÜGEL M., ZELENÁK F. (1993), *Recovering commercial components of fly ashes by applying mineral dressing technologies*, Uhlí-Rudy 2/2 1993 s. 45–47.

Michalikova F., Florekova L., Benkova M. (1996), Flotacja słowackich popiołów lotnych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 49–55 (w jęz. angielskim)

Okolo 1Mt popiołów lotnych zgromadziło się przez ostatnie 26 lat w postaci osadów, w których zawartość części lotnych wynosi około 32%. Wykorzystanie tych popiołów przez budownictwo wymaga jednak redukcji części palnych. Do ich usunięcia zastosowano flotację. W pracy opisano wyniki badań optymalizacyjnych prowadzących do określenia warunków dla uzyskania produktów o określonej zawartości części palnych.

Jerzy SABLİK*

WPLYW TEMPERATURY NA STOPIEŃ OCZYSZCZANIA W PROCESACH AGLOMERACJI OLEJOWEJ LUB FLOTACJI Z WĘGLEM GRUNTÓW SKAŻONYCH SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI

Przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury na proces remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi metodami aglomeracji olejowej lub flotacji z węglem. Stwierdzono, że wzrost temperatury zawiesiny do około 50 °C, w której dokonuje się proces remediacji, istotnie wpływa na warunki i wyniki oczyszczania. Stopień zmniejszenia zawartości ropopochodnych w oczyszczanych gruntach jest 10–20 razy większy, jeżeli temperatura, w której prowadzi się proces, jest wyższa od temperatury pokojowej, a grunty można uznać za całkowicie oczyszczone z zanieczyszczeń ropopochodnych.

WSTĘP

Zanieczyszczenia gruntów substancjami ropopochodnymi występują często na terenie dużych zakładów przemysłowych lub w ich otoczeniu. Skażenia tego typu nie tylko degradują środowisko naturalne na powierzchni, ale także mogą zanieczyszczać zarówno powierzchniowe, jak i gruntowe wody, uniemożliwiając ich wykorzystanie przede wszystkim jako źródeł wody pitnej. Badania o charakterze podstawowym oraz stosowane, zmierzające do opracowania technologii odkażania gruntów z tego typu zanieczyszczeń, są obecnie prowadzone w wielu jednostkach naukowo-badawczych na świecie (Chrystiani et al. 1993; Schneider 1992; Hoberg 1993; Ignasiak et al. 1994; Szymocha et al. 1995), a ich celem jest opracowanie metody efektywnej zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i ekonomicznego. Punktem wyjścia są często metody znane z innych zastosowań, np. w procesach wzbogacania kopalin, w tym aglomeracja olejowa lub flotacja. Prowadzone w tym zakresie także w kraju prace (Sablik i Piwowarczyk 1994; Piwowarczyk i Sablik 1995; Sablik 1994) dowodzą, że metody tego typu mogą być wykorzystane w procesach remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi, a uzyskiwany stopień zmniejszenia zanieczyszczeń jest wysoki (Sablik 1996). W przypadku stacjonarnych stanowisk do oczyszczania skażonych gruntów usytuowanych w pobliżu dużych zakładów przemysłowych istnieje możliwość

* Główny Instytut Górnictwa, 40-166 Katowice, pl. Gwarków 1.

wykorzystania istniejących tam warunków do zwiększenia efektywności procesu remediacji, np. przez zastosowanie w procesie odolejania wód odpadowych o podwyższonej temperaturze.

W dalszym ciągu pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad wpływem temperatury na stopień oczyszczenia w procesach aglomeracji olejowej i flotacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Grunt do badań stanowiła gleba zawierająca zarówno składniki mineralne, jak i humusowe pozostałości po rozkładzie roślin. Grunt taki pozbawiono, przez odsianie, większych części roślin oraz ziarn mineralnych. Z tak przygotowanego gruntu (klasa ziarnowa mniejsza od 1 mm) sporządzono dwie próbki skażone olejem napędowym w ilości 30 000 mg/kg (3%) i 50 000 mg/kg (5%). Jako sorbent oleju w procesach aglomeracji olejowej lub flotacji zastosowano muł węgla energetycznego z kopalni „Szczygłowice”, zawierający około 31% popiołu. Z mieszaniny skażonego gruntu i węgla, którego udział, określony we wcześniejszych badaniach (Sablík 1994; Sablík 1996) wynosił 20%, sporządzano zawiesinę wodną o koncentracji części stałych 100 kg/m³. Zawiesinę tę poddawano procesowi aglomeracji olejowej lub flotacji.

Aglomerację olejową prowadzono w mieszalniku o pojemności 0,4 dm³, a częstotliwość obrotów mieszadła wynosiła 2000/min lub 4000/min. Czas mieszania wynosił 120 s. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej (około 20 °C) oraz w temperaturze 50 °C. Utworzone cząstki zaglomerowane oddzielano od oczyszczonego gruntu w laboratoryjnej kolumnie flotacyjnej. Produkty procesu odwadniano i suszono, a następnie oznaczano zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, w filtracie, w wodzie poprocesowej oraz zawartość popiołu w koncentracie węglowym.

Flotację prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej subaeracyjnej o pojemności komory 1 dm³. Zawiesinę skażonego gruntu i mułu węglowego kondycjonowano w komorze flotacyjnej przez około 120 s, a 30 s przed zakończeniem dodawano odczynnik pianotwórczy w ilości 50 mg/dm³ zawiesiny. Flotację prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w 40 i 60 °C. Produkty flotacji oraz filtrat i wody poprocesowe analizowano podobnie jak w przypadku aglomeracji olejowej.

Zawartość ropopochodnych w gruntach i cieczach oznaczano metodą opisaną w literaturze (Hecker 1958), polegającą na ekstrakcji tych substancji z danej próbki czterochlorkiem węgla i oznaczeniu ich zawartości w ekstrakcie metodą piknometryczną.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki odolejania gruntów metodą aglomeracji olejowej przedstawiono w tabeli 1. Analiza danych wskazuje, że temperatura wywiera istotny wpływ zarówno na warunki

technologiczne, w których proces odolejania jest prowadzony, jak i na wyniki. Jak to wykazano wcześniej (Sablik 1996), najbardziej znaczącym parametrem procesu odolejania metodą aglomeracji olejowej w temperaturze pokojowej jest intensywność mieszania zawiesiny (liczba obrotów mieszadła), a skuteczne odolejanie następuje, kiedy liczba obrotów wynosi 4000 min^{-1} . Jeżeli proces odolejania, a bardziej szczegółowo desorpcji ropopochodnych z ziarn gruntu i ich adsorpcji na ziarnach węgla prowadzić w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$, to znacznie bardziej korzystne wyniki uzyskuje się już wówczas, kiedy liczba obrotów mieszadła wynosi $2000/\text{min}$. Jeżeli odolejanie prowadzić w temperaturze pokojowej (około $20 \text{ }^\circ\text{C}$), zawartość oleju w gruncie maleje z 30 000 lub

Tabela 1. Wyniki odolejania gruntów metodą aglomeracji olejowej z węglem i w podwyższonej temperaturze
Table 1. Results of oil removal from contaminated soil by oil agglomeration with coal at elevated temperature

Parametry procesu	Temperatura zawiesiny, $^\circ\text{C}$	50		20		20	
	Udział węgla w nadawie, %	20		20		20	
	Liczba obrotów mieszadła, n/s	2 000		4 000		2 000	
	Koncentracja części stałych, kg/m^3	100		100		100	
	Czas mieszania, min	2		2		5	
	Zawartość oleju w gruncie, mg/kg	30 000	50 000	30 000	50 000	30 000	50 000
Parametry charakteryzujące wyniki odolejania	Zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, mg/kg	15	25	292	294	1633	1998
	Zawartość oleju w filtracie, mg/kg	1889	2392	49	38	213	299
	Zawartość oleju w wodzie poprocesowej, mg/kg	1,9	0,9	1,6	0,7	18	21
	Zawartość popiołu w koncentracie, A^a , %	52,94	48,69	40	43	30	29

$50\,000 \text{ mg}/\text{kg}$ do około $300 \text{ mg}/\text{kg}$, w temperaturze zaś $50 \text{ }^\circ\text{C}$ do 15 lub $25 \text{ mg}/\text{kg}$. Proces odolejania gruntów w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$ jest zatem 10–20 razy skuteczniejszy w porównaniu z jego skutecznością w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$. W obu przypadkach wody poprocesowe, towarzyszące oczyszczonym gruntom, zawierają nie znaczące, z punktu widzenia ekologicznego, ilości oleju. Istotne różnice występują jednak w zawartości oleju w filtratach tworzących się w procesie odwadniania koncentratów węglowych. Jeżeli proces prowadzono w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pozostałość oleju w filtracie nie przekraczała $50 \text{ mg}/\text{kg}$, jeżeli prowadzono go w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pozostałość w filtracie wahała się wokół wartości $2000 \text{ mg}/\text{kg}$. Można wnioskować, że w podwyższonej temperaturze i przy stosunkowo dużej liczbie obrotów mieszadła adsorpcja oleju na powierzchni węgla nie jest pełna, co powoduje, że pewna jego ilość przechodzi do filtratu. Filtrat taki można zawrócić do procesu odolejania. Prowadzenie procesu odolejania w podwyższonej temperaturze powoduje także wzrost zawartości popiołu w koncentracie

węglowym. Zarówno w temperaturze niższej jak i wyższej uzyskiwane koncentraty węglowe charakteryzują się dużą, wyższą niż w mule węglowym wyjściowym, zawartością popiołu. Wynika z tego, że część wysokopopiołowych humusowych pozostałości po rozkładzie roślin przechodzi do koncentratu węglowego, powodując pogorszenie jego jakości. W przeprowadzonych wcześniej badaniach odolejania piasku metodą aglomeracji olejowej z węglem (Sablík 1996) uzyskiwano koncentraty o stosunkowo niskiej zawartości popiołu, rzędu kilkunastu procent, co można uznać za potwierdzenie powyższej interpretacji. Mimo dużej zawartości popiołu, wartość opałowa takiego koncentratu węglowego może być duża ze względu na zawartość w nim oleju.

W tabeli 2. zestawiono wyniki remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi metodą flotacji z mulem węglowym w podwyższonej temperaturze. Także w tym przypadku ze wzrostem temperatury następuje istotna poprawa stopnia zmniejszenia zawartości substancji ropopochodnych w gruncie. Już w temperaturze 40 °C następuje niemal całkowita desorpcja oleju z ziarn gruntu, a jego zawartość w nim maleje około 40-krotnie w porównaniu z zawartością, kiedy proces odolejania prowadzono w temperaturze pokojowej. Wody poprocesowe są praktycznie pozbawione ropopochodnych w każdej temperaturze, a filtrat zawiera go także stosunkowo mało, jeżeli proces remediacji prowadzić w podwyższonej temperaturze. Wraz ze wzrostem temperatury procesu następuje także spadek zawartości popiołu w koncentracie węglowym, a nasycony olejem koncentrat o zawartości popiołu około 23% może być z powodzeniem wykorzystany jako składnik mieszanek energetycznych.

Tabela 2. Wyniki odolejania gruntów metodą flotacji z węglem w podwyższonej temperaturze
Table 2. Results of oil removal from contaminated soil by flotation with coal at elevated temperature

Parametry procesu	Temperatura, °C	20	40	60
	Koncentracja części stałych, kg/m ³		100	100
Czas kondycjonowania, s		120	120	120
Zawartość oleju w gruncie, mg/kg		30 000	30 000	30 000
Parametry charakteryzujące wyniki odolejania	Zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, mg/kg	828	23	46
	Zawartość oleju w filtracie, mg/kg	221	68	92
	Zawartość oleju w wodzie poprocesowej, mg/kg	1,5	0,8	0,5
	Zawartość popiołu w koncentracie węglowym, %	41	34	23

Analiza wyników badań dowodzi, że temperatura ma istotny wpływ na warunki technologiczne procesu i efekty remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi. Prowadzenie procesu aglomeracji olejowej w podwyższonej temperaturze umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia zmniejszenia zawartości oleju w gruncie przy zmniejszonej intensywności mieszania, a oczyszczony grunt i woda poprocesowa są praktycznie pozbawione skażeń. Także wówczas, kiedy proces remediacji prowadzi się metodą flotacji, uzyskuje się w podwyższonej temperaturze czysty grunt i wodę popro-

cesową, a filtrat i koncentrat węglowy charakteryzują się także stosunkowo dużą czystością.

WNIOSKI

Temperatura wywiera istotny wpływ na warunki technologiczne procesu i efekty remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi, jeżeli proces oczyszczania prowadzi się metodą aglomeracji olejowej lub flotacji z węglem.

Prowadzenie wymienionych procesów remediacji w podwyższonej temperaturze umożliwia praktycznie całkowite oczyszczenie gruntów i wód poprocesowych z zanieczyszczeń ropopochodnych, a ich pozostałość w gruntach jest 10–20 razy mniejsza w porównaniu z pozostałością stwierdzoną, kiedy proces prowadzony jest w temperaturze pokojowej.

W przypadku, kiedy proces remediacji w podwyższonej temperaturze jest prowadzony metodą flotacji, można uzyskać koncentrat węglowy o stosunkowo małej zawartości popiołu oraz filtrat o małej pozostałości substancji ropopochodnych.

LITERATURA

- CHRYSYTIANI J., HOBERG H., LEONHARD H. (1993), *Fundamental Investigation into the Development of a Soil Remediation Process for a Former Coking and Smelter Site*, Proc. of the XVIII Int. Min. Process, Congress, Sydney.
- HECKER E. (1958), *Metody podziału w laboratorium chemicznym*, Warszawa, PWN.
- HOBERG H. (1993), *Applications of Mineral Processing in Waste Treatment and Scrap Recycling*, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, V 1, (27–37).
- IGNASIAK L., SZYMOCHA K., PAWLAK W., KRAMER J. (1994), *Engineering Development of Selective Agglomeration Technology*, Proc. of the 12th Int. Coal Prep. Congr.: New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipment, Cracov, V 2, 809–816.
- PIWOWARCZYK J., SABLİK J. (1995), *Technologia oczyszczania gleb i wód z zastosowaniem mulów węglowych jako sorbenta (Badania skuteczności procesu w skali półtechnicznej. Założenia do projektu instalacji komercyjnej)*, Międzynarodowe Sympozjum Szkoleniowe „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntów i wód podziemnych – rezultaty”, Poznań.
- SABLİK J., PIWOWARCZYK J. (1994), *Odolejanie gleb i wód z wykorzystaniem metody flotacji*, Międzynarodowe Sympozjum Szkoleniowe „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntów i wód podziemnych, Metodyka oceny zagrożeń”, Poznań.
- SABLİK J. (1994), *Wykorzystanie węgla do oczyszczania gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi*, Zbiór referatów na XIV naukowo-przemysłowe seminarium nt. „Flotacja węgla”, Katowice –Jastrzębie Zdrój.
- SABLİK J. (1996), *Metody wzbogacania kopalini i węgla w procesach oczyszczania gruntów skażonych ropopochodnymi* (przygotowane do druku).
- SCHNEIDER F. U. (1992), *Fundamentals and Practice of Soil Washing*, *Aufbereitungs Technik* 33, Nr. 9.
- SZYMOCHA K., IGNASIAK L., PAWLAK W., IGNASIAK T., KRAMER J. (1995), *Application of Coal-oil Agglomeration for Soil Clean-up*, Proc. of the 1th UBC-Mc Gill Bi-annual International Symposium: Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal, Eds. J.S. Laskowski and G.W. Poling, (259–273).

Sablik J. (1996), Influence of temperature on remediation of soils polluted with petroleum derivatives by oil agglomeration or flotation with coal, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 57–62 (Polish text).

Investigation results of the influence of temperature on the remediation of soils polluted by petroleum derivatives in coal oil agglomeration or flotation process have been presented. It was found that the increase of process temperature has significantly influenced both the process technological conditions and the results of remediation. The decrease of petroleum derivatives content in soils is significantly greater when the process is performed at elevated temperatures and leads to a completely clean soil.

Kazim Esber ÖZBAŞ*, Sedat BILGEN*, Cahit HIÇYILMAZ*

SHEAR FLOCCULATION OF COARSE FLUORITE AND EFFECT OF DIVALENT IONS

In this study, possible recovery of coarse fluorite by shear flocculation, and the effect of divalent ions on the fluorite flocculation were investigated. The degree of flocculation was determined by measuring the amount of settled particles and the turbidity of the pulp. The effects of pH, collector concentration, flocculation time, and stirrer speed on flocculation were examined. It was found that Mg^{2+} increased the aggregation while Ba^{2+} decreased, and Ca^{2+} did not show any influence.

INTRODUCTION

Shear flocculation is the aggregation of fine particles by stirring after hydrophobization with a suitable reagent addition. This method has advantages for flotation systems since the aggregates are hydrophobic and thus suitable for direct recovery by froth flotation (Warren 1981). It is well known that the factors affecting the degree of shear flocculation are zeta potential, hydrophobicity, collector concentration, stirrer speed, and stirring time (Warren 1975 and 1982; Yaru and Daxin 1986; Sivamohan 1988; Lu et al. 1988; Sivamohan and Cases 1990; Subrahmanyam et al. 1990; Raju et al. 1991; Bilgen and Wills 1992). Since the reagents used in flotation are also used in shear flocculation both methods show some similarities. However, kinetics and dynamics of these two systems can differ at the same time. Detailed studies about the shear flocculation of fine sizes ($-10 \mu m$) and effect of divalent ions on flotation exist in literature but application of shear flocculation to coarser particles and the effect of divalent ions on shear flocculation have not been taken into consideration yet.

The present work deals with the shear flocculation of fluorite at relatively coarse size ($-37 \mu m$) and the effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ions on shear flocculation.

MATERIAL AND METHODS

A fluorite ore taken from Beylikahir district of Sivrihisar, Turkey was concentrated to 92.9% CaF_2 content by shaking table, and magnetic separation. The close control size reduction was done by Retsch centrifugal ball mill to $-37 \mu m$.

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

Shear Flocculation Experiments

The experiments were carried out in an 800 ml cell using 1.20 g fluorite sample with distilled water. The cell had 4 baffles which provided intensive agitation. The suspension was stirred by a stainless steel single bladed paddle stirrer with variable speed.

The degree of flocculation was determined by measuring the amount of settled particles and turbidity of the pulp. La Motte Model 2008 Turbidimeter was used for this purpose. The initial turbidity (T_i) of the suspension was measured after adjusting the pH of the pulp while the final turbidity (T_f) was determined at the end of the experiment as explained below. Finally, the turbidity ratio T_f/T_i was calculated.

At the end of the flocculation experiment the suspension was transferred into a graduated cylinder, the height of the pulp being 34.5 cm, and agitated by inverting the cylinder 6 times. The particles were allowed to settle for 1 minute and the supernatant was siphoned off at 7 cm from the bottom of the cylinder. The turbidity of this unsettled material was measured to find T_f . The amount of settled material was calculated as follows;

$$\text{Settled material (\%)} = W_s/W_i \times 100$$

where W_i and W_s are the weights of the feed and settled material, respectively.

A lower turbidity ratio and higher percentage of settled material values indicate a successful aggregation.

Electrokinetic Potential Measurements

The zeta potentials were measured by using a Rank-Brothers Micro-Electrophoresis Apparatus Mark II with flat cell and palladium electrodes. A stock solution of fluorite particles of $-10 \mu\text{m}$ were prepared with double distilled water for the electrokinetic measurements. The solutions prepared were kept in an ultrasonic bath before the measurements for 1 minute to ensure the particle dispersion.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of pH

The effect of pH on shear flocculation of fluorite was investigated in the pH range from 3.4 to 11.0. NaOH or HCl were used to adjust the pH of pulp. The results are shown in Fig. 1. The comparison of these results with the results of zeta potential vs. pH (Fig. 2) shows that maximum settling, i.e., the highest shear flocculation, and minimum turbidity ratio were at around isoelectric point of fluorite.

Effect of Collector Concentration

Adsorption of negative oleate ion on fluorite surface made an i.e.p. at pH 3.5–4.5 depending on collector concentration. Figure 3 shows the effect of Na-oleate concentra-

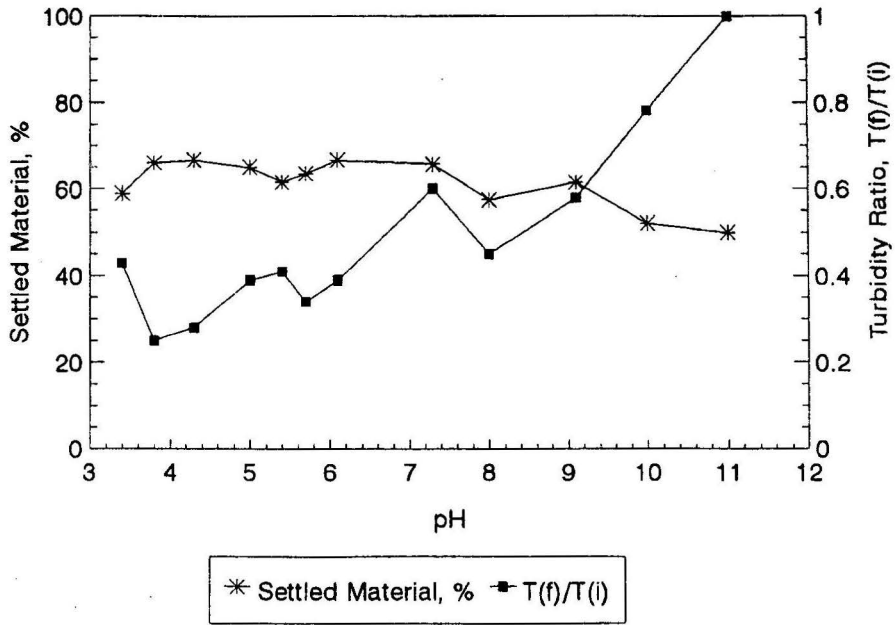


Fig. 1. The effect of pH on the shear flocculation of fluorite

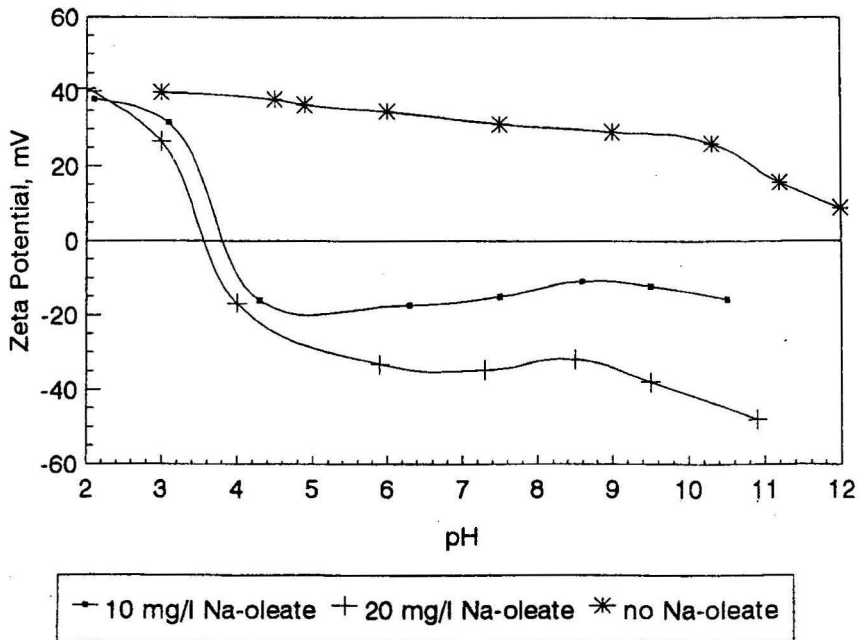


Fig. 2. The effect of different concentrations of Na-oleate on the zeta potential of fluorite

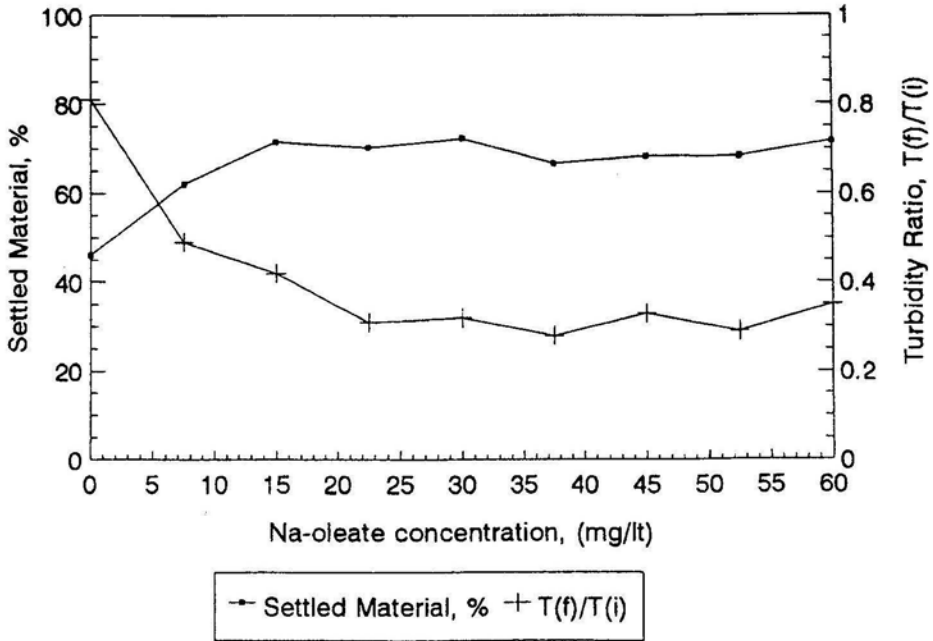


Fig. 3. The effect of Na-oleate concentration on the shear flocculation of fluorite

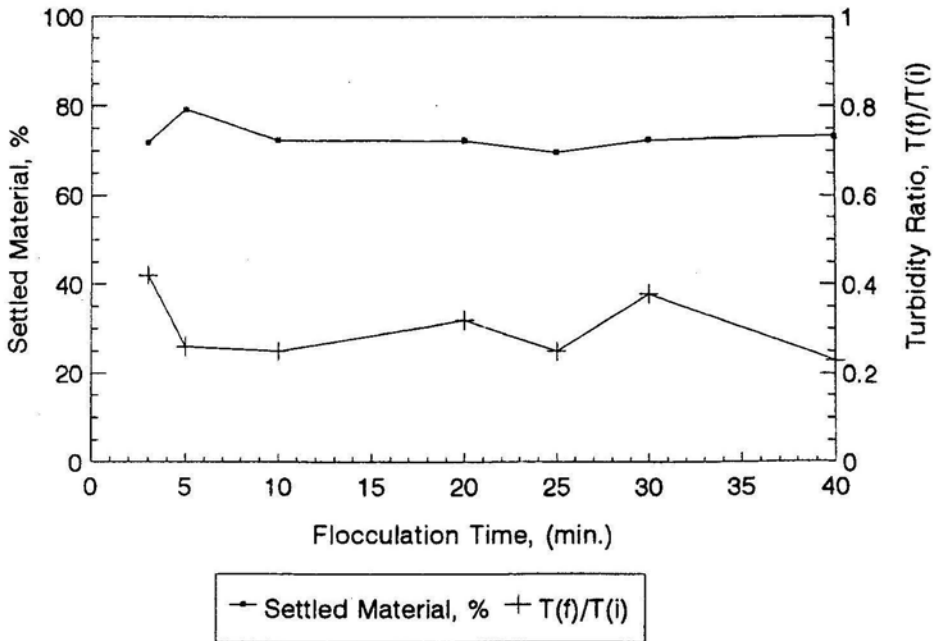


Fig. 4. The effect of flocculation time on the shear flocculation of fluorite

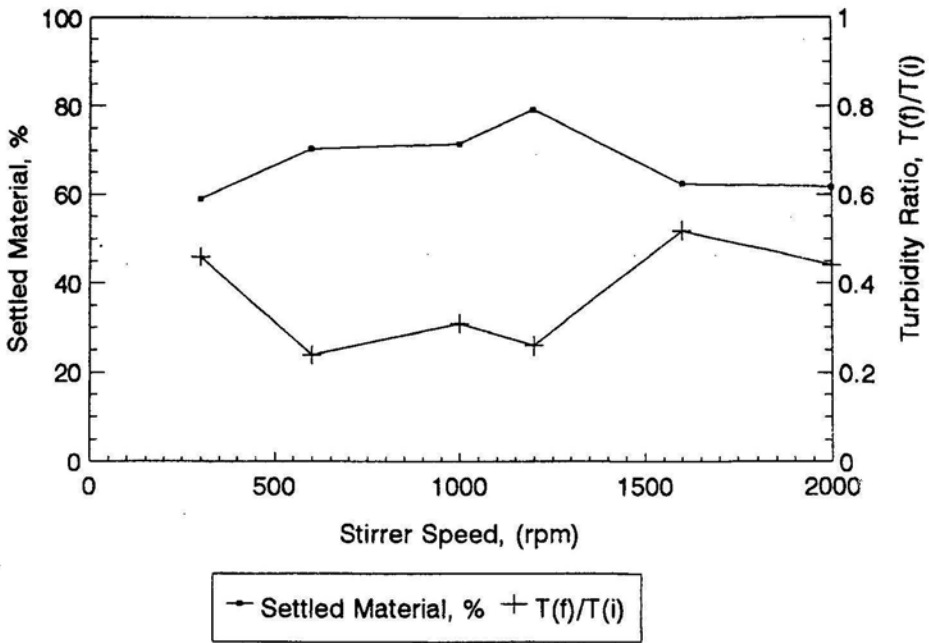


Fig. 5. The effect of stirrer speed on the shear flocculation of fluorite

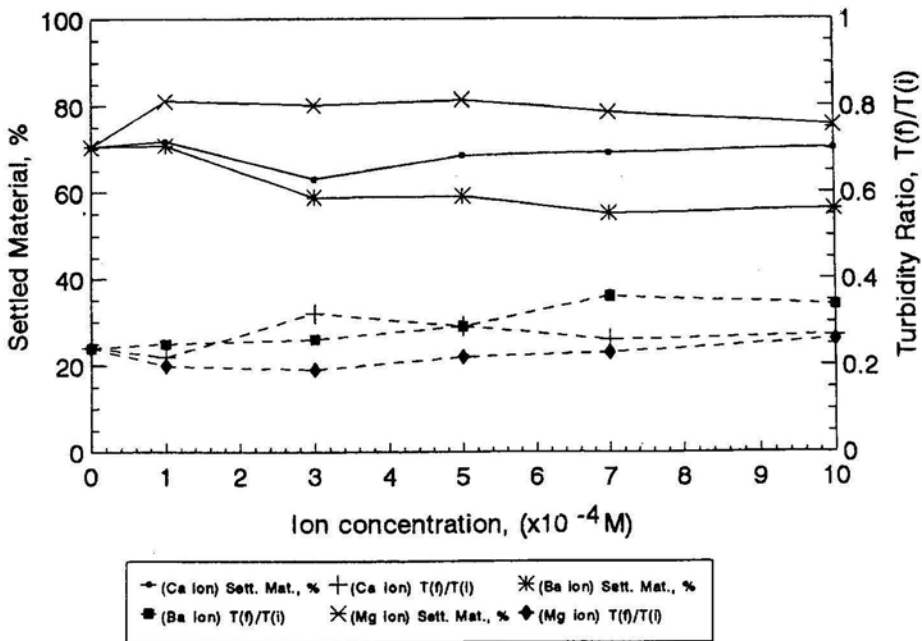


Fig. 6. The effect of divalent ions on the shear flocculation of fluorite

tion on shear flocculation of fluorite. The use of Na-oleate increased the amount of settled material more than 25%. These results show the importance and necessity of collector even for shear flocculation of coarse sized particles. The flocculation increases with collector concentration up to a certain level and then remains almost constant, showing similarities with the results of Raju et al. (1991).

Effect of Flocculation Time

The shear flocculation of fluorite was also investigated as a function of flocculation time. The results show that (Fig. 4) flocculation is a rapid process, starting immediately and reaching equilibrium within 5 minutes. Although longer flocculation time causes breaking of some flocs, the amount of flocculated material indicates the strength of flocs. This is consistent with the work of Sivamohan (1988) where 80–90% of shear flocculation was completed within 5 minutes.

Effect of Stirrer Speed

In another set of experiments the effect of stirrer speed on the the settling rate and turbidity was examined (Fig. 5). As seen from Fig. 5, shear flocculation is increasing with stirrer speed up to 1200 rpm above which it is decreased since energy of impact exceeds the energy of hydrophobic association, leading to particle redispersion.

Effect of Divalent Ions

The effect of foreign ions on flotation is known to be important. To investigate the effect of ions on the shear flocculation behaviour of fluorite, experiments were carried out in the presence of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Ba^{2+} ions.

Ca^{2+} ion which is the potential determining ion for fluorite, affected neither the flocculation (Fig. 6) nor the electrokinetic behaviour of fluorite (Fig. 7) significantly. Studies have shown that Ca^{2+} has a depressive effect on flotation of fluorite (Ghaemi 1995; Raatz 1992; Hanna and Gruner 1972) due to the formation of insoluble salts that decrease the available oleate ion (Gallios and Matis 1992). However, Iskra et al. (1973) have found that the addition of 10^{-4} M CaCl_2 had practically no influence on the oleate adsorption on fluorite. All of these together with our results support the suggestion of Iskra et al. (1973).

Although a significant change in zeta potential of fluorite was not observed with Mg^{2+} ion (Fig. 7), the presence of Mg^{2+} in the solution positively affected the flocculation. The amount of settled material was increased by 10% (Fig. 6). Hanna and Gruner (1972) observed that the flotation recovery increased by ca. 10% with MgCl_2 addition at pH 6.5. Ca^{2+} ion exchange by Mg^{2+} (Raatz 1992) may also create a surface whose affinity to oleate is higher, resulting in better collector adsorption and shear flocculation.

The effect of Ba^{2+} ions on shear flocculation and zeta potential of fluorite is shown in Fig. 6 and 7, respectively. The increase in zeta potential of fluorite with BaCl_2 concentration indicates the specific adsorption of Ba^{2+} on fluorite. About 10% decrease in

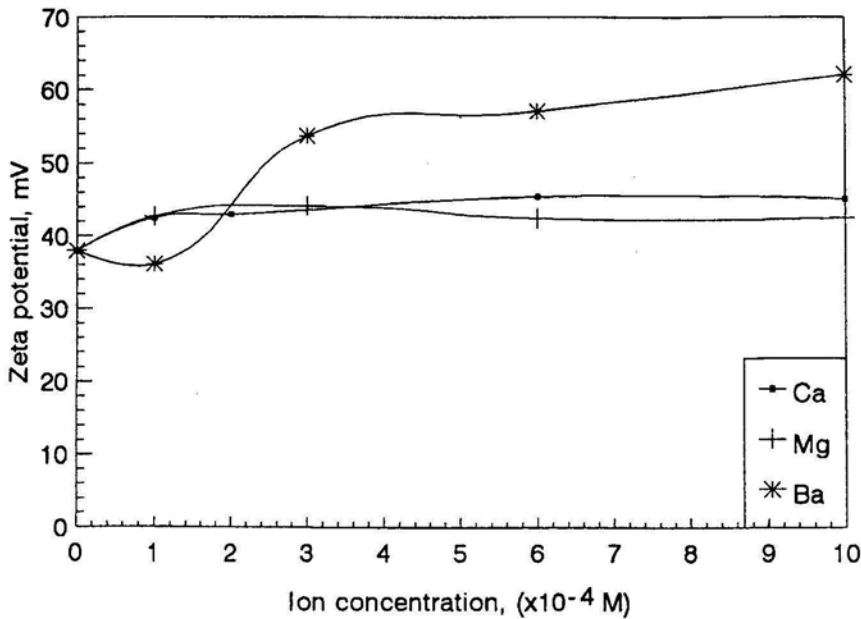


Fig. 7. The effect of divalent ions on the zeta potential of fluorite

the flocculation must, then, be due to high repulsive forces between the fluorite particles rather than the formation of insoluble salts with barium.

CONCLUSIONS

1. Shear flocculation of fluorite at relatively coarse size ($\sim 37 \mu\text{m}$) is possible in aqueous solutions of sodium oleate.
2. Zeta potential is one of the most important parameters influencing the shear flocculation. Best results were obtained when zeta potential was minimum.
3. For an effective shear flocculation even at coarse size ($\sim 37 \mu\text{m}$), a reasonable amount of collector is necessary.
4. Shear flocculation is a rapid process, 80% of flocculation completed within 5 minutes.
5. Shear flocculation of fluorite is possible at a stirrer speed range of 600 rpm to 1200 rpm with a maximum flocculation of 80% at 1200 rpm.
6. Divalent ions affected the shear flocculation of fluorite. Mg^{2+} increased the aggregation while Ba^{2+} decreased. Ca^{2+} did not show any influence on the aggregation.

REFERENCES

- BILGEN S., WILLS B. A. (1992), *Shear flocculation of fine cassiterite*, Proceedings of 4th Int. Mineral Processing Symposium, Antalya, Turkey, s. 296–305.

- GALLIOS G. P., MATIS K. A. (1992), in: *Innovations in: Flotation Technology*, NATO ASI Series, Mavros and Matis (eds.), Series E: Applied Sciences, Netherlands, vol. 208, s. 357.
- GHAEMI M. (1995), *The Effect of Inorganic Agents on Flotation Characteristics of Fluorite and Barite*, M. Sci. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- HANNA H. S., GRUNER H. (1972), *Freiberger Forschungsh.*, A510 (1972) 61, (German text; cited in: H. S. Hanna and P. Somasundaran 1976).
- HANNA H. S., SOMASUNDARAN P. (1976), in: *Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume*, Fuerstenau (ed.), AIME, New York, vol. 1, s. 197.
- ISKRA J., GUTIERREZ C., KITCHENER J. A. (1973), *Influence of Quebracho on the Flotation of Fluorite, Calcite, Hematite and Quartz with Oleate as Collector*, *Trans. IMM (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, June, C73.
- RAATZ S. (1992), in: *Innovations in Flotation Technology*, Mavros and Matis (eds.), NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences., Netherlands, vol. 208, s. 419.
- RAJU G. B., SUBRAHMANYAM T. V., SUN Z., FORSLING W. (1991), *Shear Flocculation of Quartz*, *Int. J. of Mineral Process.*, 32, s. 283–294.
- SIVAMOHAN R., CASES J. M. (1989), *Dependence of shear flocculation on surface coverage and zeta potential*, *Int. J. of Mineral Process.*, 50, s. 161–172.
- SUBRAHMANYAM T. V., SUN Z., FORRSBERG K. S. E., FORSLING W. (1990), *Shear Flocculation and Flotation of Galena and Synthetic PbS*, in: *Advance Fine Particle Processing*, Hanna J. and Attia Y. (eds.), s. 269–278.
- WARREN L. J. (1975), *Shear flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions*, *J. of Colloid and Interface Science*, 50, s. 307–318.
- WARREN L. J. (1981), *Shear flocculation*, *Chemtech*, March, s. 180–185.
- WARREN L. J. (1982), *Flocculation of stirred suspensions of cassiterite and tourmaline*, *Colloids and Surfaces*, 5, s. 301–319.
- YARUI S., DAXIN S. (1986), *Study on the shear flocculation of ultrafine wolframite*, *Nonferrous Met. Chin. Soc. Met.*, 38, s. 40–45.

Özbaş K.E., Bilgen S., Hiçyılmaz C., (1995), Shear flokulacja grubych ziarn fluorytu i wpływ kationów dwuwartościowych na ten proces, *Fizykochemiczne problemy Mineralurgii*, 30, 63–70 (w jęz. angielskim)

Przedstawiono wyniki badań agregacji grubych ziarn fluorytu wskutek intensywnego mieszania. Określono stopień flokulacji przez pomiar ilości osiadających ziarn i mętności pulpy. Badano również wpływ pH, stężenie kolektora oraz czasu i szybkości mieszania na flokulację. Stwierdzono, że jony Mg^{2+} zwiększają flokulację, jony Ba^{2+} ją zmniejszają, jony Ca^{2+} natomiast nie wpływają na badany proces.

Abdel-Zaher M. ABOUZEID^{*}, Ahmed A.S. SEIFELNASSR^{**}

POLYMERIC FLOCCULATION OF PHOSPHATE SLIMES

This paper reports the investigation of the flocculation of phosphate slimes by a series of synthetic flocculants of a wide range of charge density both anionic and cationic in nature. The extent of flocculation was determined by the measurements of the settling rate, sediment volume and supernatant clarity. The effect of the polymer molecular weight on the flocculation performance has been also investigated. The effect of pH and solids content of the suspension on the performance of certain selected polymers are reported. In this investigation, Abu-Tartur (the largest phosphate deposit in Egypt) phosphate slimes were treated with polymeric flocculants to study the above effects. In the system examined, flocculation was largely controlled by polymer molecular weight and the charge carried by the suspended particles and polymer molecules.

INTRODUCTION

In the past, the mineral processing industry has not been too seriously hindered by the awkward colloidal minerals. Where water and space were readily available, slimes were simply dumped in settling lagoons. At present, however, the situation is sharply changing and the environmental issues are seriously increasing. The falling grades of ore minerals result in bringing new processing problems and making the wastage of values in slimes less justifiable and multiply the tonnage of ores to be treated. Also, the pollution of streams by turbid or toxic effluents and the landscape by unsightly and potentially dangerous tips and sludge lagoons, are becoming irritating problems in mining societies throughout the world (Ahmed and Seifalnassr 1994).

The technological problems associated with colloidal minerals generally fall into one of the following categories: 1) securing effective dispersion before separation processes, 2) solid-liquid separation, for one of the following purposes: a) clarification of waste water for discharge to a water-course, b) clarification of plant water for recycling, c) recovery of the solids as saleable products, d) extraction of waste solids in a firm enough state for disposal as land-fill.

Phosphate slimes are the example of a colloidal system of interest today. Among the engineering studies dealing with phosphate slimes, some approaches involve the modification of slimes (Benedek, Hamielec 1994). Several approaches involve adding a polymeric floccu-

^{*} Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt.

^{**} Faculty of Petroleum and Mining, Suez Canal University, Egypt.

lant, others involve inter-mixing sand with the slime with or without flocculant (Browell and Oxford 1977; Gregory 1978). These methods improved the early stages of dewatering as well as improving the final effective slime volume in some cases.

The inorganic salts such as lime, alum and ferric sulfate have long been used as commercial coagulants in the clarification of water. However, these salts do not work well when the fraction of colloidal particles in the suspension is low (Hogg 1980). The natural organic flocculants such as starch, gum, and gelatin–glue mixtures have been used for treatment of colliery effluents (Kitchener 1969) and phosphate slimes (Browell and Oxford 1977; Gregory 1978). The main disadvantage of the natural flocculants is that these are more susceptible to biological attack (Ahmed and Seifalnassr 1994). Even more effective are the polyacrylamide flocculants which flocculate very dilute mineral pulps under neutral, acid and, alkaline condition (Kitchener 1978). Moreover, with these flocculants particles flocs settle rapidly, leaving a clear supernatant layer.

Phosphate is one of the main commodities produced in Egypt, in which large tonnages are beneficiated with wet processes. The main unit operations involved for processing phosphate ores are size reduction, screening, washing, and flotation. The phosphate ore is slurred hydraulically and pumped to a dressing plant, where the fines (slimes) are removed and disposed by pumping them to large impoundments. The immediate problem with phosphate slimes relate to their disposal which is associated with very large volumes and poor dewatering characteristics. This poses possible environmental problems and delays the reclamation of the affected land for many years. To eliminate those problems, slime slurries must be concentrated to an average density of 30 weight percent solids or more.

In mining and benefaction of Abu-Tartur phosphate ore in Egypt, a huge amount of slimes of 80 mm particle size will be produced and considered as waste product. These slimes, will be pumped to large impoundments, thus result in wasting a substantial amount of water. The district in which that phosphate mine (Abu-Tartur) lies, is suffering from lack of water resources as a result of being in the middle of the Western Desert. The water source there is mainly underground water, which is limited and requires pumping to surface. Hence, conserving and recycling used water is essential. Recently, an attempt (Onoda et. al 1980) was made to use cement dust to coagulate these slimes. This attempt indicated that about 50 kg of cement dust per one ton of slimes is an optimum dosage for reasonable flocculation, which is too much, and the produced supernatant was highly alkaline (pH = 12). The objective of this work is to examine the flocculation of phosphate slimes using a series of polyacrylamide flocculants and the variables involved in their usage.

EXPERIMENTAL MATERIALS AND METHODS

Materials

The polymers used in this study were high molecular weight, water-soluble polymers, generally known as polyacrylamides. They were of different molecular weights

and of a wide range of charge density, both cationic and anionic in nature. Also a non-ionic polymer was included. These were kindly supplied by Allied Colloids Limited, Bradford, UK. The phosphate slime was prepared by crushing a representative sample from Abu Tartur phosphate mine to 2 mm, then wet attritioned at 1:2 solid to liquid ratio for 10 minutes. The 80 μm fraction was separated by wet classification. The weight of slime was found to be 20% of the initial head sample. The chemical analysis of slime showed that it contains 15% P_2O_5 , 21.4% CaO , 4.4% Fe_2O_3 , 2.7% MgO and 50.4 % as insoluble residue. The slimes have an average density of 2.4 g/cm^3 . Particle size analysis of that phosphate slime indicated that 70% of the solids have particle sizes of less than 38 μm . All experiments were conducted in distilled water unless otherwise stated.

Methods

Flocculation procedure consisted of making up suspensions of slime solids to be flocculated in graduated cylinders and allowing to stand for 30 minutes. Polymeric flocculant dosage was added as solutions of certain concentration. The cylinders were then inverted ten times through 180°. The rate of settling of solids was measured by observing the time taken for them to fall a standard distance. Degree of the supernatant clarity was determined by measuring the turbidity of samples of supernatant taken after 30 min of the experiment start using Orbeco-Hellige series 965 Digital Direct Reading Turbidimeter. Sediment volume was measured 30 min after flocculation start using the graduation on the cylinders. Using the above techniques, studies were undertaken to assess the performance of a range of polymers of varying charge type and density, the effect of the molecular weight of a polymer on its performance, the performance of selected flocculants related to surface charge of suspended solids and the performance of selected polymers in suspensions of varying solid content.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of polymer properties

Cationic charge density. In this investigation the phosphate slime (10% wt. solids) at its natural pH 6.87 was treated with a number of polymers varying in their cationic character. The settling rate, the turbidity of supernatants, and the sediment volume were used as measures of flocculation efficiency. The results of these investigations are set out in Figures 1a to 1c. Those figures demonstrate that the low cationic-content polymer (5% cationic) is the most effective in terms of settling rate, supernatant clarity and sediment volume. On the other hand the polymer with high cationic character was found to be the least effective. Also, with all tested polymer flocculants, it is obvious that the degree of flocculation is improved by increasing the polymer concentration. However, both the supernatant turbidity and sediment volume are levelled beyond flocculant concentrations more than about 50 ppm. The cationic polymer is expected to function primarily through the charge mechanism (Ogorman and Kitchener 1974). In this type

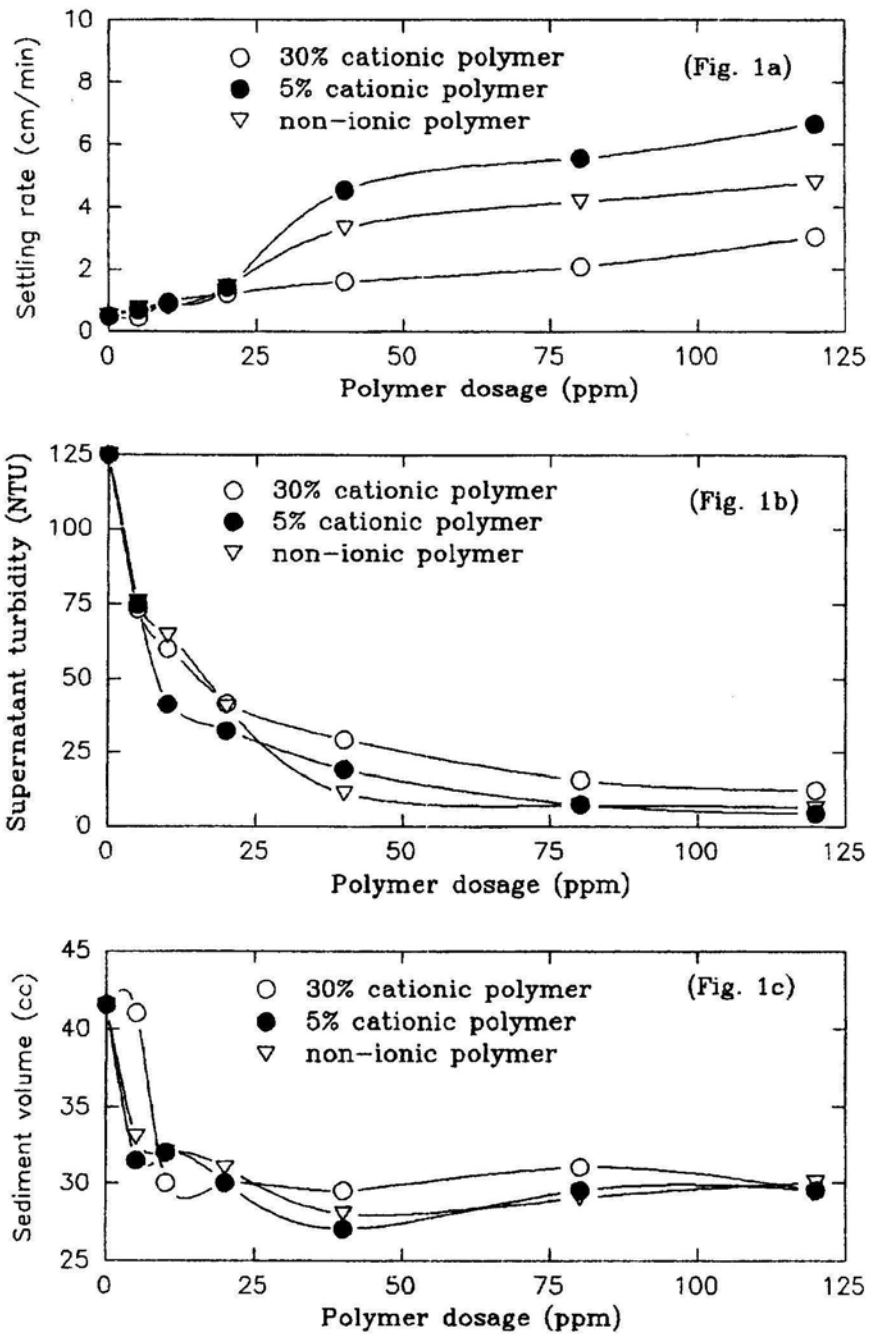


Fig. 1. Effect of cationic charge density of the polymer on the flocculation performance of phosphate slime (10% of solids, pH = 6.87)

a - settling rate, b - supernatant turbidity, c - sediment volume

of flocculation mechanism, small molecules of polymers are adsorbed electrostatically to give positively charged patches on the slime particle surfaces. These patches can then interact, again electrostatically, with bare, negatively charged regions on the surfaces of other particles. The greatest clarities (lowest supernatant turbidity) and settling rates and lowest sediment volumes were obtained with low cationic charge density polymer with declining effectiveness as the charge was increased. This may be due to the fact that the phosphate slime is composed mainly of positively charged minerals such as calcite and dolomite. Also, the clayey minerals which represent about 30% of slime solids may exhibit a resultant positively charged surface at the given slime pH = 6.87 since the point of zero charge of clays is about pH = 7.4 (Osborne 1974). Another explanation for the low flocculation efficiency by increasing the cationic charge density, is the interchange repulsion of similar charged molecules of the polymer.

Anionic charge density. The results of numerous flocculation tests conducted with a series of polymers varying in their anionic charge density is summarized in Figures 2a–2c. These figures show that all the flocculation parameters are improved with increased polymer dosage up to certain limit after which the settling properties deteriorate. As far as the rate of settling of suspended solids is concerned, a very different picture emerged. The slowest settling solids were produced when the phosphate slime was treated with a highly anionic flocculant. This also applied to both supernatant turbidity and sediment volume. The most effective flocculant was found to be that of moderately anionic charge density. This observation may be accounted for by accepting that the orientation of polymer molecules at the particle surface depends to a large extent upon the intensity of interaction between the polymer and the particle surface (Pradip et. al 1980). Thus highly charged polymer molecules may be completely adsorbed on oppositely charged surfaces in a conformation which tends to collapse rapidly on the surface, and are unlikely to cause bridging. Less highly charged polymers are adsorbed in a conformation in which lengths or loops of the polymer chain extend out into solution, creating conditions suitable for bridging. Best flocculation performance should therefore be obtained with polymers which are bonded to the surface at only a few sites. Fortunately, however, since the majority of the particles found in phosphate slime are positively charged at slime natural pH = 6.87, electrostatic interactions will generally enhance the adsorption of the polymeric anion. It is worth to mention here, that the anionic polymer are found (Ogorman and Kitchener 1974) to be very poor flocculants for pure clays in pure water. However, in the presence of quite appreciable amounts of calcium or other multivalent cations as in the case of phosphate slime, where these reagents were found to be more effective flocculants for phosphate slimes. Moreover, the results presented in Figs. 1a–c and 2a–c indicate the non-ionic polymer is also more efficient flocculant for phosphate slime than those flocculants having higher cationic or anionic charge density. This again can be attributed to the presence of metal ions in phosphate slimes. Presumably, the non-ionic polymer function primarily through the bridging mechanism (Sadowski and Laskowski 1980), adsorption being controlled by hydrogen bonding of the amide groups to the hydroxylated solid surfaces.

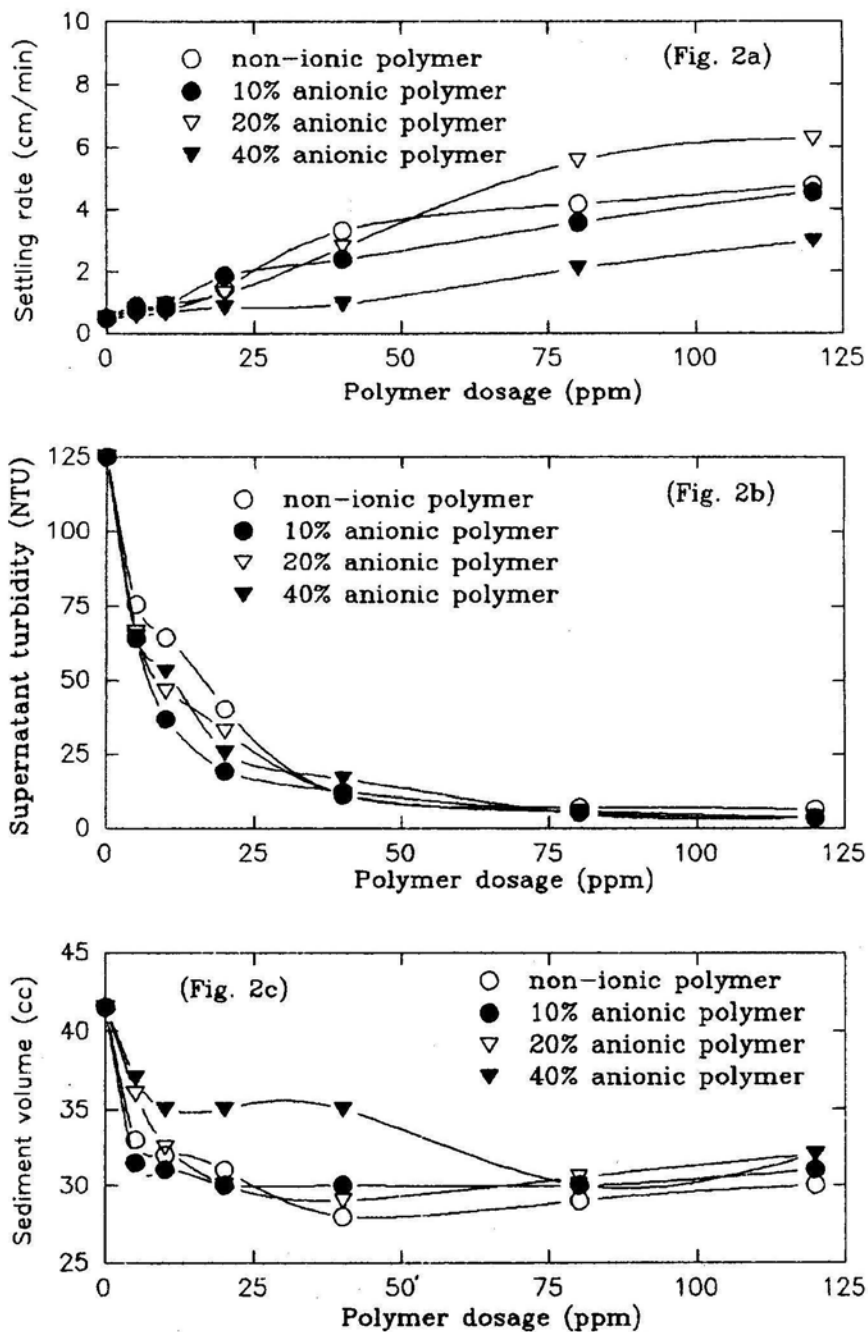


Fig. 2. Effect of anionic charge density of the polymer on the flocculation performance of phosphate slime (10% of solids, pH = 6.87)
a - settling rate, b - supernatant turbidity, c - sediment volume

Molecular Weight. For this study, 10% anionic polymers of different molecular weights were used. The results are shown in Figure 3a–c. It is clear that the higher molecular weight polymer (larger polymer chain) are more effective as flocculants. It should be pointed out that the effective size of polymer coil in the solution is probably the key factor (Thomas and Leslie 1980). The coil size depends not only on molecular weight but also on the charge density on the polymer chain. A charged polymer chain may have a larger coil than one with a larger molecular weight but with no charge.

From the previous results, it can be concluded that the most effective polymer flocculants are 5% cationic, 20% anionic and the very high molecular weight (10% anionic) polymers. Therefore, these flocculants were selected for the subsequent investigations.

Effect of Solids Concentration in Slurries

The phosphate slime slurries were prepared to yield several percent solids, ranging from 2.5 wt% to 20 wt%. The selected polymeric flocculants were employed at a dosage of 100 ppm. Figure 4a–c shows that the selected polymers behave in a similar way with respect to the variations in the solids content of phosphate slime. It is obvious that the percentage solids has a marked effect on all flocculation parameters including settling rate supernatant turbidity and sediment volume. The settling rate was declined dramatically with increasing the solids content up to about 10 wt% solids after which no change was observed. With respect to the supernatant turbidity, it was not affected by solids content in the range of 2.5–15 wt%. At higher solids content the supernatant turbidity was increased markedly. The sediment volume was increased with increasing the solids content. The percentage solids in a suspension determines the number of interparticle collisions. Therefore, the stability of the flocs increases with increasing pulp density which results in slower settling rate and higher turbidity of the supernatants. Another explanation of this is that the loose ends of the adsorbed polymer molecules have a greater chance of becoming adsorbed on their own mineral particles, and the total amount of bridging in the system is decreased.

Effect of the Surface Charge of Suspended Solids

In this series of experiments, phosphate slime of 5 wt% solids, at different values of pH, were treated with the previously selected three polymers. The polymers were 5% cationic, 20% anionic and very high molecular weight (10% anionic) polymers. The results of this study are set out in Figure 5a–i. Fig. 5(a, d, g) presents the results of phosphate slime flocculation with 5% cationic polymer. The clarity of the supernatant was improved by increasing the negative charge of solid particles (by increasing the suspension pH). The maximum settling rate was attained at pH near neutral. The sediment volume is increased, probably due to the formation of larger flocs. The results concerning the 20% anionic flocculant are shown in Figure 5b, e, h. The settling rate was improved by increasing the slime pH, while the supernatant clarity deteriorates on both sides of highly acidic and highly alkaline suspension. Figure 5c, f, i shows that the

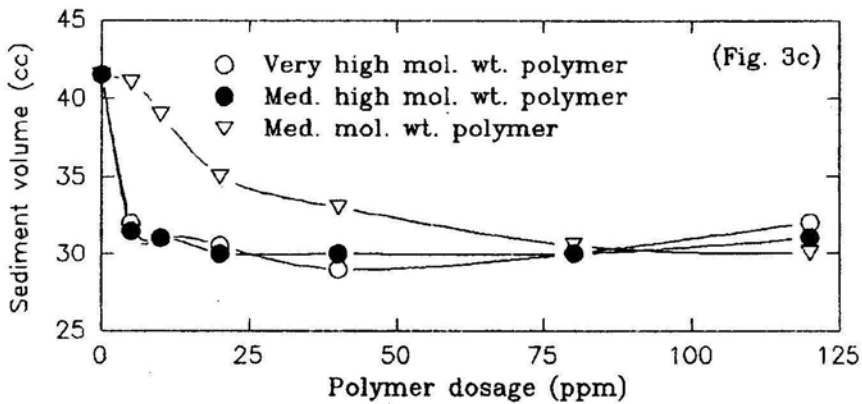
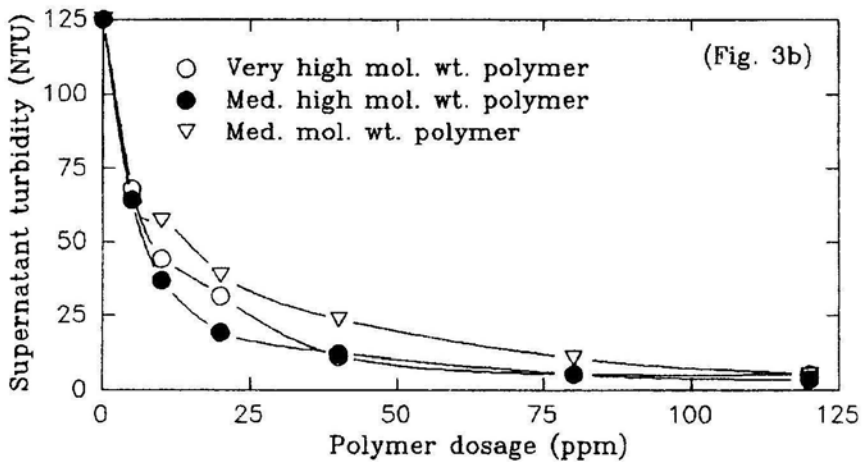
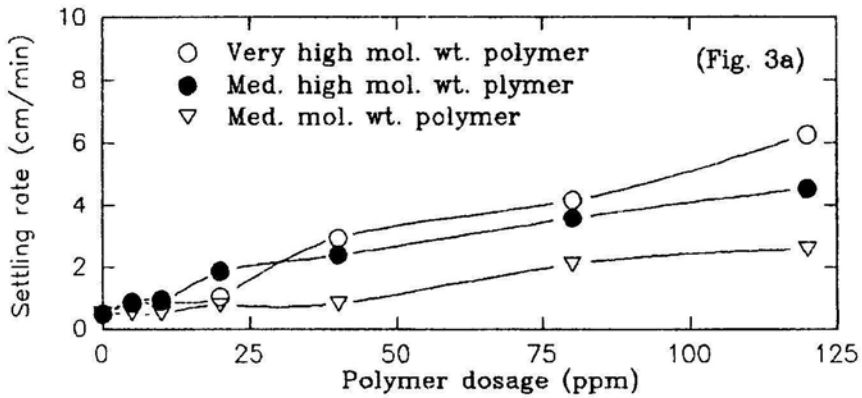


Fig. 3. Effect of polymer molecular weight on the flocculation performance of phosphate slime (10% of solids, pH = 6.87)
 a - settling rate, b - supernatant turbidity, c - sediment volume

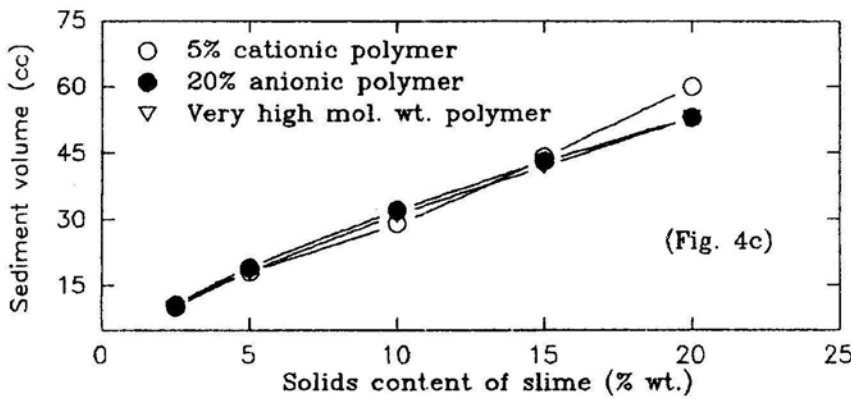
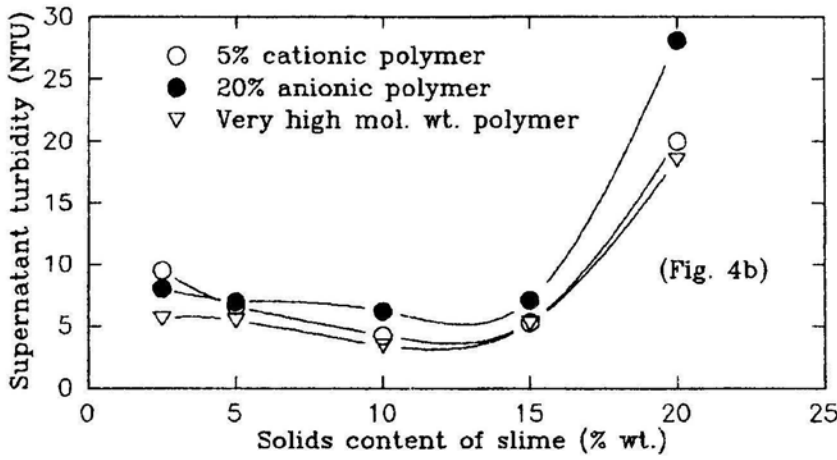
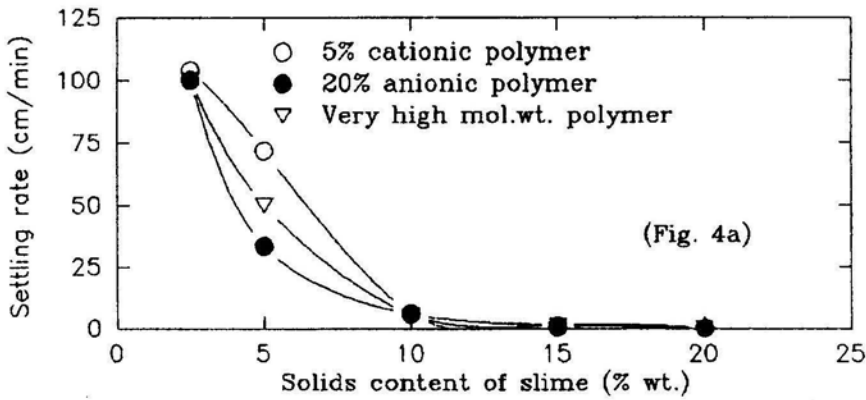


Fig. 4. Effect of slime solids content on its flocculation using 100 ppm dosage of various polymers
 a - settling rate, b - supernatant turbidity, c - sediment volume

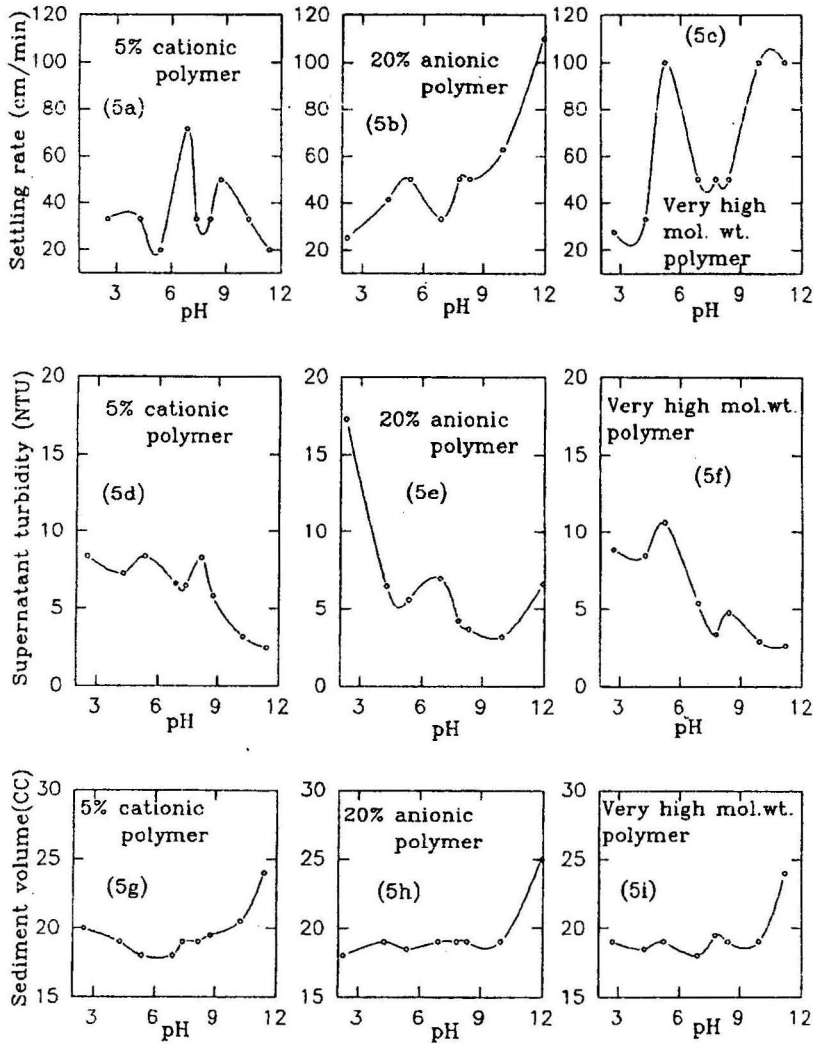


Fig. 5. Effect of pH on the flocculation performance of phosphate slime using 100 ppm dosage of various polymers at 5% wt. content of solids a-c - settling rate, d-f - supernatant turbidity, g-i - sediment volume

polymer of a very high molecular weight (10% anionic) behaves in a similar way to the 5% cationic polymer in relation to slime pH variations. As previously mentioned, approximately 30% of solids in the phosphate slime are clays. The remaining constituents of slime are silica, various aluminosilicate minerals, and a variety of phosphate and carbonate minerals. Therefore, the surface charge on clays (alumina) has the predominant influence on the flocculation of phosphate slimes. The reported point of zero charge of alumina is 7.4 (Osborne 1974) and that of phosphate minerals is in the range

of 5.8–6.5 (Vanderhoff 1974), 9.5 for both calcite and dolomite (Wilde and Dexter 1972) and 2 for silica (Osborne 1974). Therefore, the solid surface of that slime exhibits a quite positive charge even at high pH values. Hence the three selected polymers gave the minimum supernatant turbidity (turbidity is a measure of flocculation efficiency), near the neutral pH, which corresponds to the point of zero charge of clays, however, the most efficient flocculant is the 20% anionic polymer.

In order to simulate the conditions that will be applicable to field practice, several flocculation tests were conducted using tap water instead of distilled water. The results are shown in Tables 1, 2.

Table 1. Flocculation of phosphate slime in tap water
(5 wt% solids, 100 ppm of the used polymer pH = 7.01)

Polymer type	Settling rate cm/min	Supernatant turbidity (NTU)	Sediment volume (CC)
5% cationic	50.1	7.6	18
20% anionic	41.63	6.8	19
very high mol. wt	50.1	5.5	19

Table 2. Flocculation of phosphate slime in distilled water
(5 wt%, 100 ppm of the used polymer pH = 6.88)

Polymer type	Settling rate (cm/min)	Supernatant turbidity (NTU)	Sediment volume (CC)
5% cationic	71.76	6.6	18
20% anionic	33.3	7	19
very high mol. wt	50.1	5.4	18

Examining the data presented in Table 1 and Table 2, it can be seen that there is no significant difference between the results obtained by polymer flocculation in distilled or tap water. This may be due to the fact that the pH values of both slimes are very close to each other.

CONCLUSIONS

The conclusions drawn from this work are as follows. The cationic flocculant of low charge density was more effective and the anionic flocculants of moderately charge density (20% anionic) were effective flocculants. Surprisingly, non-ionic polyacrylamide polymer is also found to be an efficient flocculant for phosphate slime.

The molecular weight of the polyacrylamide polymers in relation to their performance as flocculants has been described in the paper. It has been confirmed that increasing the molecular weight improves the performance of the flocculant. The solids concentration in the slime has a marked influence on the flocculation. The best performance was achieved at diluted slimes which is very common in practice.

pH determines the flocculating action of polyacrylamide polymers towards phosphate slime suspensions. The polyacrylamide flocculants function at a concentrations as low as 100 ppm based on solid weight.

The supernatant clarity achieved after flocculation was close or equal to that of domestic water. The turbidity of the supernatant ranges from 3-7 NTU while that of domestic water range from 4.5 to 6 NTU.

REFERENCES

- AHMED A.A, SEIFALNASSR A.A.S (1994), *Coagulation of Abutartur phosphate slimes using cement dust*, Bulletin of the Faculty of Engineering, Assiut University, V. 22, No.2, s. 209 .
- BENEDEK, A., HAMIELEC, A.E., (1974), *Polymer evaluation in waste treatment-polymer properties*, Flocculant Effectiveness in Flocculation and Dispersion Symposium, Toronto, Canada.
- BRONWELL, L.G., OXFORD T.P. (1977), *Waste clay and disposal*, Geotechnical practice for disposal of solid waste materials, ASCE, New York, s. 541.
- GREGORY, J. (1978), *Flocculation by inorganic salts in the scientific basis of flocculation*, K.J. Ives (ed), Netherlands, s. 84.
- HOGG R. (1980), *Flocculation problems in the coal industry*, in Fine Particles Processing, p. Somasundaran, ed. V.
- KITCHENER, J.A, (1969), *Colloidal minerals: chemical aspects of their dispersion, flocculation and filtration*, Filtration and Separation, s. 553-560.
- KITCHENER, J.A, (1978), *Flocculation in mineral processing in scientific basis of flocculation*, K.J. Ives, ed., Sijthoff and Noordhoff, Netherlanus. s. 283.
- ONODA, G.U., DEASON, D.M. Jr., CHHATRE, R.M. (1980), *Flocculation and dispersion phenomena affecting phosphate slime dewatering*, in *Fine Particles Processing*, P. Somasundaran, ed. V.2, SME-AIME, s. 1000.
- OGORMAN, J.V, KITCHENER, J.A. (1974), *The flocculation and dewatering of kimberlite clay slimes*, Int: J. Miner. Process, 1.33-49.
- OSBORNE. D.G (1974), *Flocculant behaviour with coal-shale slurries*, Int. J. Miner. Processing 1, s. 243-260.
- PRADIP, ATTIA, Y.A, FUERSTENAU, D.W. (1980), *The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites*, Colloid and Polymer Sci, 258, s. 1343-1353.
- SADOWSKI, Z, LASKOWSKI, J. (1980), *Selective coagulation and selective flocculation of quartz-carbonate mineral (calcite, magnezite, dolomite) binary suspensions*, in *Fine Particle Processing*, P. Somasundaran ed., N. 2.
- THOMAS, P.O, LESLIE, G.B. (1980), *Dewatering Florida phosphate waste clays*, in *Fine Particle Processing*, P. Sommusundaran, ed., V. 2, SME/AIME, s. 1780.
- VANDERHOFF, J.W. (1974), *Mechanism of flocculation of colloidal suspensions*, in Flocculation and Dispersion Symposium, Toronto, Canada, Canadian Institute of Chemistry, s. 173.
- WILDE, P.F, DEXTER, R.W. (1972), *Parameters affecting the performance of polyelectrolytes as aids to water clarification*, Br. Polym. J., 4, 239-250.

Abouzed A-Z.M., Seifelnassr A.A.S. (1966), Polimerowa flokulacja drobnych ziarn fosforytowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 71–83 (w jęz. angielskim)

Badano flokulację drobnych ziarn fosforytowych za pomocą serii syntetycznych kationowych i anionowych flokulantów o zróżnicowanym ładunku elektrycznym. Stopień flokulacji określano przez pomiar szybkości sedimentacji cząstek w wodzie, objętości osadu oraz mętności górnej części zawiesiny. Badano również wpływ ciężaru cząsteczkowego polimeru na przebieg flokulacji. Przedstawiono także wpływ pH i zawartości części stałych w wodnej zawieszynie na działanie wybranych polimerów. Do badań użyto fosforytu z Abu-Tartur (Egipt). W badanym układzie flokulacja była głównie kontrolowana przez ciężar cząsteczkowy polimeru oraz ładunek elektryczny cząstek stałych i ładunek elektryczny polimeru.

Andrzej HEIM*, Tomasz OLEJNIK*

PROCES ROZDRABNIANIA W MŁYNIIE KULOWYM OPISANY TEORIĄ MOMENTÓW STATYSTYCZNYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu weryfikację doświadczalną modelu procesu rozdrabniania w młynie kulowym, opartego na teoriach momentów. Próby mielenia wykonano w skali laboratoryjnej w młynie o pojemności 6 dm³ dla materiałów skalnych, określając w poszczególnych momentach czasu skład granulometryczny wsadu. Obliczono wartości momentów zerowych, momentów centralnych oraz współczynniki spłaszczenia i asymetrii. Zbadano zależności między tymi wielkościami w funkcji czasu mielenia.

WSTĘP

Prawidłowo realizowany proces mielenia powinien dawać produkt jak najbardziej monodispersyjny, a więc o małym rozrzucie wielkości ziaren i żądanym ich rozmiarze, a jednocześnie jednostkowe nakłady energetyczne powinny być minimalne.

Model matematyczny kinetyki procesu rozdrabniania, rozumiany jako równanie lub układ równań, wiąże parametry składu granulometrycznego rozdrabnianego materiału z czasem mielenia, a stałe w modelu zależą od warunków jego realizacji (parametrów procesowo-aparaturowych). Pozwala on na przewidywanie składu produktu przy odpowiednim składzie surowca czy też odpowiednie sterowanie procesem. Z utylitarne go punktu widzenia model z jednej strony pozwala możliwie wiernie odwzorować rzeczywisty przebieg procesu, a jednocześnie powinien być prosty i zawierać niewiele parametrów i wielkości koniecznych do ustalenia na drodze doświadczalnej.

OZNACZENIA

- a_{nj} – parametr (stała)
- b_{ij} – parametr dystrybucji (rozkładu) mielenia
- $B(x,y)$ – przyrost wagowy materiału w przedziałach rozmiarowych poniżej rozmiaru x wskutek rozdrobnienia materiału należącego do przedziału rozmiarowego y
- C, C_1, C_2 – stałe

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska.

$f(x)$	– funkcja gęstości prawdopodobieństwa
K_1	– współczynnik splaszczenia
K_2	– współczynnik asymetrii
m	– ilość przedziałów rozmiarowych
m_k	– moment zerowy rzędu k
M_k	– moment centralny rzędu k
p	– stopień rozdrobnienia
p_i	– masowy udział ziaren z przedziału rozmiarowego i [%]
$P(x, t)$	– udział frakcji ziaren od 0 do x po czasie mielenia t [%]
P_1, P_2, P_m	– frakcje rozkładu skumulowanego
$S(y)$	– parametr selekcji ziaren materiału z przedziału rozmiarowego y [1/s]
t	– czas mielenia [s]
x_i, y_i	– średnie wartości rozmiaru ziaren x oraz y w przedziale i lub j [m]

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Zagadnienia matematycznego modelowania procesu rozdrabniania zawiera następujące podstawowe problemy:

1. Wybór funkcji, która w najlepszy sposób opisałaby zależność udziału ziaren o określonych rozmiarach od ich wymiarów charakterystycznych, mimo zmiany tych udziałów w czasie procesu.

2. Opracowanie równania kinetyki procesu rozdrabniania, czyli określenie szybkości zmian składu granulometrycznego w czasie, w zależności od właściwości rozdrabnianego materiału oraz od parametrów technologicznych procesu.

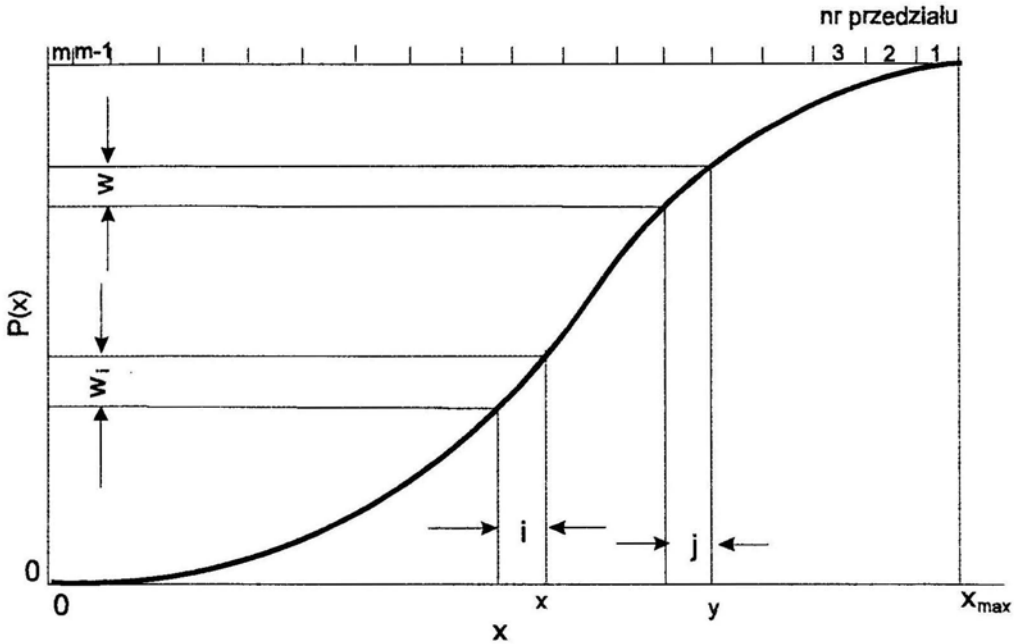
Mimo ogromnej powszechności stosowania procesu rozdrabniania, zagadnienia te znalazły się w polu zainteresowań badaczy dopiero w ostatnich latach.

Klasyczne modelowanie składu granulometrycznego materiału ziarnistego polega na podziale całego zakresu zmienności wymiarów ziaren $(0, x_{\max})$ na skończoną liczbę przedziałów rozmiarowych m , każdy o określonej wielkości (rys. 1).

Przedział, w którym występują ziarna największe oznacza się numerem 1, następny numerem 2 i kolejno aż do m . Maksymalny wymiar ziaren w przedziale j wynosi y i jest większy od maksymalnego wymiaru ziaren w przedziale i , który wynosi x , czyli $y > x$. Do dalszych rozważań bierze się największe wartości y oraz x w danym przedziale rozmiarowym j oraz i , jako charakterystyczne dla danego przedziału. Pozwala to na łatwe otrzymanie udziału wagowego ziaren w danym przedziale rozmiarowym w_i przez odejmowanie od siebie wartości $P(x)$ dla kolejnych przedziałów rozmiarowych, tzn.

$$w_i = P(x)_{i-1} - P(x)_i \quad (1)$$

gdzie wartość funkcji $P(x)$ określa udział masowy ziaren o wymiarach nie większych niż x . Funkcja $P(x)$ jest opisem matematycznym składu granulometrycznego. Znanych jest kilka propozycji postaci tej funkcji.



Rys. 1. Skumulowany rozkład masowo-rozmiarowy;
 $P(x)$ – udział wagowy frakcji mniejszej od rozmiaru x , x – wielkość ziarna
 Fig. 1. Cumulated mass-size distribution;
 $P(x)$ – mass fraction of particles smaller than x , x – particle size

Klasyczna analiza kinetyki rozdrabniania opiera się na bilansie masowym każdego przedziału rozmiarowego z osobna, co prowadzi do równania różniczkowego postaci:

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = -S_i w_i(t) + \sum_{j=1, i>1}^{i-1} (B_{i,j} - B_{i+1,j}) S_j w_j(t) \quad (2)$$

gdzie:

S_i – szybkość zanikania ziaren z przedziału rozmiarowego i podczas rozdrabniania.

$B_{i,j}$ – udział masy ziaren, które przeszły z przedziału rozmiarowego j do wszystkich przedziałów mniejszych od i oraz przedziału i .

$$B_{i,j} - B_{i+1,j} = b_{i,j}$$

$b_{i,j}$ – udział wagowy ziaren z przedziału rozmiarowego j , które zostały rozdrobnione do przedziału i .

dw_i/dt – szybkość ubytku masowego frakcji z przedziału rozmiarowego i ,

$-S_i w_i(t)$ – ubytek frakcji i w wyniku rozdrobnienia do przedziałów leżących poniżej tego rozmiaru,

$$\sum_{j=1, i>1}^{i-1} (B_{i,j} - B_{i+1,j}) * S_j^* w_j(t) - \text{dopływ do przedziału } i \text{ materiału zmielonego z prze-}$$

działów o ziarnach większych.

Przyjmuje się zwykle, że szybkość rozdrabniania danej frakcji S_i jest stała w czasie, jak również stała jest funkcja rozkładu $b_{i,j}$, a tym samym stała jest funkcja $B_{i,j}$.

Przykładowo podano następującą postać funkcji rozkładu:

$$B(x, y) = \frac{1 - \left(\frac{1}{e}\right)^{\frac{x}{y}}}{1 - \frac{1}{e}} \quad (3)$$

Korzystanie z wyżej omówionego modelu kinetyki procesu rozdrabniania wymaga doświadczalnego ustalenia szeregu wielkości (parametrów) oraz żmudnych obliczeń matematycznych zarówno na etapie ustalania wartości tych parametrów, jak i potem podczas projektowania procesu rzeczywistego.

Odmienną koncepcję opisu przebiegu procesu rozdrabniania zaproponował Heim (Heim, Pietrzykowski 1993; Heim 1993). Punktem wyjścia było wykorzystanie do zdefiniowania składu granulometrycznego układu ziarnistego teorii momentów, a konkretnie momentu zerowego pierwszego rzędu oraz współczynników spłaszczenia K_1 i asymetrii K_2 . Są one określane wzorami

$$m_1 = \sum_{i=1}^m d_i^k p_i \quad (4)$$

gdzie:

i – numer przedziału rozmiarowego,

p_i – udział masowy ziaren przedziału rozmiarowego i .

$$K_1 = \frac{M_4}{(M_2)^2} - 3 \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{M_3}{(M_2)^{\frac{3}{2}}} \quad (6)$$

gdzie moment centralny rzędu k

$$M_k = \sum_{i=1}^m d_i^k p_i \quad (7)$$

Moment zerowy rzędu pierwszego jest tożsamościowy ze średnim wymiarem ziarna.

Analizując zmianę wyżej określonych wielkości w czasie mielenia różnych materiałów w młynie kulowym, stwierdzono (Heim, Pietrzykowski 1993) istnienie między nimi pewnych zależności, identycznych dla surowców nawet o zasadniczo różnej podatności na rozdrabnianie. Opracowany zakres badań przedstawionych w pracach (Heim, Pietrzykowski 1993; Heim 1993) nie pozwolił jednak na wyciągnięcie wniosków uogólniających.

Niniejsza praca, rozszerzająca ten zakres, miała na celu zweryfikowanie proponowanego modelowania procesu mielenia z wykorzystaniem teorii momentów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem prowadzonych prac laboratoryjnych była próba znalezienia odpowiedzi na następujące pytania:

1. Czy opis procesu rozdrabniania wykorzystujący teorie momentów daje w pełni zadowalające rezultaty ?

2. Czy związek między współczynnikami spłaszczenia a wymiarem ziarna średniego dla różnych warunków procesu mielenia ma ten sam charakter ?

3. Czy występują prawidłowości związane ze zmianą współczynników spłaszczenia i asymetrii wynikające z różnych wielkości nadawy i różnych liczby kul ?

Do badań użyto ceramicznego młyna kulowego o średnicy wewnętrznej bębna 0,2 m i pojemności 6 dm³. Częstość obrotowa bębna wynosiła 1,6 s⁻¹, co odpowiadało teoretycznej prędkości krytycznej.

Próby mielenia prowadzono w stałych warunkach procesowo-aparaturowych. Serie badań różniły się wypełnieniem młynka: 300 lub 450 cm³ nadawy; rodzajem mielników: kule stalowe lub korundowe; liczbą oraz średnicą kul. Badaniom poddano materiały różniące się zasadniczo twardością ocenianą według skali Mohsa.

Wypełnienie młyna stanowiły kule stalowe ϕ 25,4 mm oraz kule korundowe ϕ 30 mm, które w poszczególnych próbach mielenia wykorzystywane były w ilościach podanych w tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje i masa mielników użytych w procesie mielenia
Table 1. Types and mass of grinding elements

Rodzaj mielników	Masa mielników [g]	Liczba sztuk
Kule korundowe	1150	19
	1392	23
Kule stalowe	1132	17
	1397	21

Materiał wstępnie rozdrobniono oraz przesiewano, otrzymując nadawę o składzie granulometrycznym z przedziału 1–2,5 mm. Miało to na celu otrzymanie surowca możliwie jednorodnego pod względem właściwości wytrzymałościowych.

Proces mielenia realizowano cyklicznie, przy czym w określonych odstępach czasu zatrzymywano młyn, pobierano próbkę 180 g rozdrabnianego materiału i poddawano analizie sitowej, korzystając z zestawu 14 sit o wymiarach oczek: 2; 1,6; 1,25; 1; 0,8; 0,63; 0,5; 0,4; 0,315; 0,2; 0,125; 0,09; 0,071; 0,063 mm.

Po określeniu udziałów masowych na poszczególnych sitach umieszczano ponownie materiał w bębnie i wznawiano proces mielenia. Trwał on dopóty, dopóki udział wagi frakcji wyjściowej (1–2,5 mm) nie obniżył się do poziomu co najwyżej 2%. Mieleniu poddano: gabra, kwarcyt, sjenit oraz piaskowiec „kopulak”. Ich twardość, ocenianą według skali Mohsa, zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie twardości materiałów użytych do mielenia
Table 2. Comparison of hardness of materials being ground

Minerał	Twardość według Mohsa
Piaskowiec	3
Kwarcyt	6
Sjenit	7
Gabra	9

ANALIZA I OCENA PRZEBIEGU PROCESU MIELENIA

W wyniku analizy rozdrobnionych surowców otrzymano udziały masowe poszczególnych klas ziarnowych p_i , %, dla odpowiednich czasów mielenia, które posłużyły jako dane wyjściowe do obliczenia odpowiednich momentów oraz współczynników spłaszczenia i asymetrii.

Do łatwiejszej analizy oceny procesu mielenia sporządzono wykresy zależności $m_1 = f(t)$, $K_1 = f(m_1)$, $K_2 = f(m_1)$. Przedstawiono je na rysunkach 2–6.

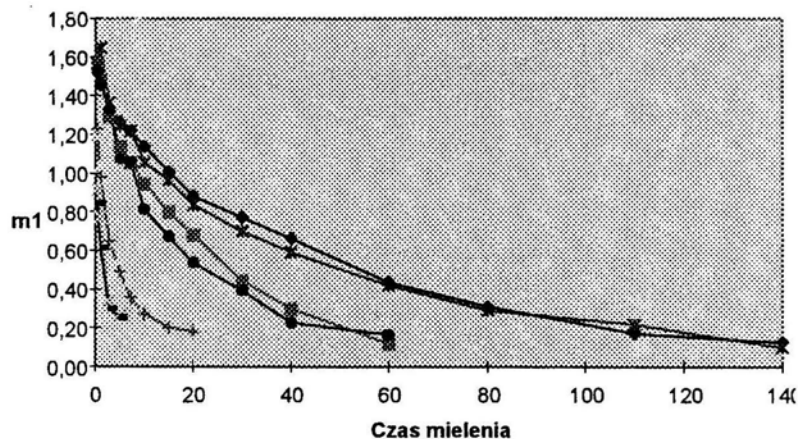
Analiza otrzymanych wykresów pokazanych na rysunkach 3, 4, oraz 5 i 6 wskazuje na występowanie ścisłych zależności między średnim wymiarem ziarna, rozumianym jako wartość momentu m_1 , a wartościami współczynników spłaszczenia K_1 i asymetrii K_2 . Są one o podobnym charakterze dla wyników ze wszystkich prób mielenia wykonanych przy różnych parametrach procesowych.

Korzystając z propozycji Heima i Pietrzykowskiego (1993) oraz Heima (1993), zależności powyższe opisano korelacjami postaci:

$$K_1 = e^{(a_0 + a_1 m_1 + a_2 m_1^2)} - 3 \quad (8)$$

$$K_2 = b_0 + b_1 m_1^2 + b_3 m_1^3 \quad (9)$$

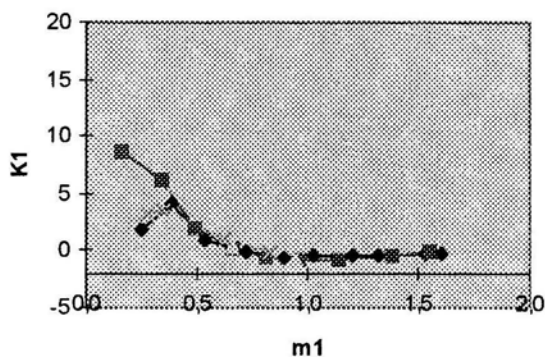
Obliczono wartości współczynników stałych w powyższych równaniach, wartości współczynników korelacji dla tych równań wynoszą odpowiednio $r = 0,857-0,965$ dla $K_1 = f(m_1)$ i $r = 0,933-0,983$ (dla $K_2 = f(m_1)$).



Rys. 2. Zmiana w czasie wymiaru ziarna średniego ($V = \text{const}$)

◆ – gabro, $m_d = 1150$ g; □ – kwarcyt, $m_d = 1150$ g; Δ – sjenit, $m_d = 1150$ g; × – kopulak, $m_d = 1150$ g;
 × – gabro, $m_d = 1392$ g; – kwarcyt, $m_d = 1392$ g; – sjenit, $m_d = 1392$ g; – kopulak, $m_d = 1392$ g;

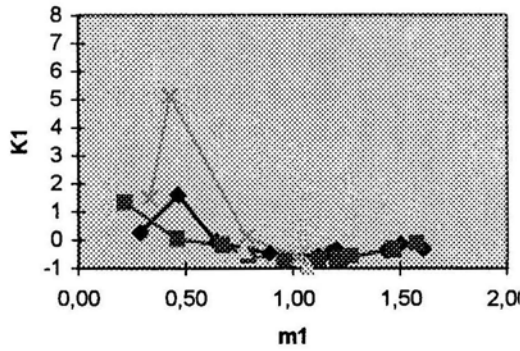
Fig. 2. Changes of mean particle size with time ($V = \text{const}$)



Rys. 3. Zależność między współczynnikiem spłaszczenia a wymiarem ziarna średniego, kule stalowe ($m_s = 1397$ g), wsad 300 cm^3

◆ – gabro, wsad 300 cm^3 ; □ – kwarcyt, wsad 300 cm^3 ;
 Δ – sjenit, wsad 300 cm^3 ; × – kopulak, wsad 300 cm^3 ;

Fig. 3. Dependence of the flattening coefficient K_1 on mean particle size, steel balls ($m_s = 1397$), feed 300 cm^3



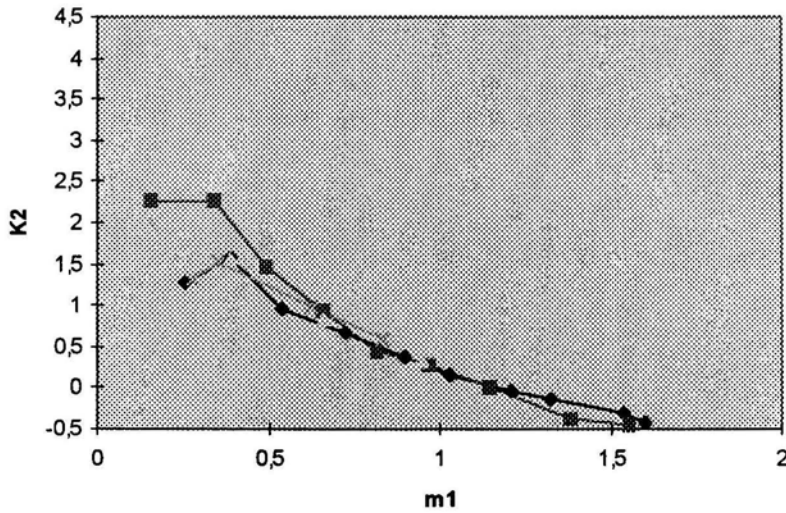
Rys. 4. Zależność między współczynnikiem spłaszczenia K_1 a wymiarem ziarna średniego,

kule stalowe ($m_s = 1397$ g), wsad 450 cm^3

◆ – gabro, wsad 450 cm^3 ; □ – kwarcyt, wsad 450 cm^3 ;

△ – sjenit, wsad 450 cm^3 ; × – kopulak, wsad 450 cm^3 ;

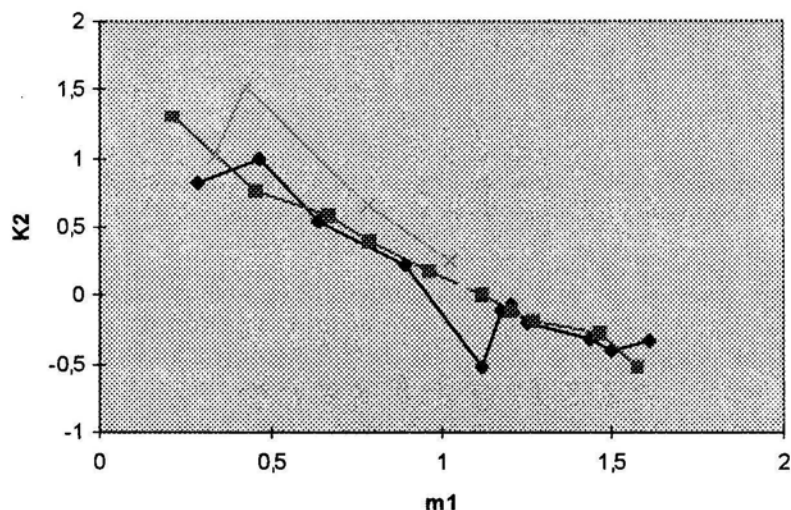
Fig. 4. Dependence of the flattening coefficient K_1 on mean particle size, steel balls ($m_s = 1397$), feed 450 cm^3



Rys.5. Zależność między współczynnikiem asymetrii funkcji rozkładu K_2 ziaren a wymiarem ziarna średniego m_1 (wsad 300 cm^3)

◆ – gabro, □ – kwarcyt, △ – sjenit, × – kopulak,

Fig. 5. Dependence of the asymmetry coefficient of particle distribution function K_2 on mean particle size m_1 (feed 300 cm^3)



Rys.6. Zależność między współczynnikiem asymetrii funkcji rozkładu K_2 wymiarów ziaren a wymiarem ziarna średniego m_1 (wsad 450 cm^3)

◆ – gabro, □ – kwarcyt, Δ – sjenit, × – kopolak,

Fig. 6. Dependence of the asymmetry coefficient of particle distribution function K_2 on mean particle size m_1 (feed 450 cm^3)

WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki przeprowadzonych badań umożliwiają sformułowanie następujących wniosków:

1. Charakter zależności między współczynnikiem spłaszczenia a wymiarem ziarna średniego, którego wartość zmienia się w czasie mielenia, jest taki sam niezależnie od podatności materiału na rozdrabnianie oraz warunków prowadzenia procesu w młynie kulowym. Identyczny wniosek można sformułować odnośnie zależności między współczynnikiem asymetrii a wymiarem ziarna średniego.

2. Warunki procesowo-aparaturowe mają wpływ na wartość stałych występujących w równaniach korelacyjnych opisujących zależności między współczynnikami spłaszczenia oraz asymetrii a wymiarem ziarna średniego.

3. Zastosowanie teorii momentów do opisu procesu rozdrabniania w młynie kulowym wydaje się bardzo obiecujące i daje w pełni zadowalające wyniki.

4. Dla potwierdzenia zaobserwowanych prawidłowości oraz uzyskania podstaw do uogólnień konieczne jest rozszerzenie zakresu badań obejmujące m. in. zmianę częstości obrotowej bębna.

LITERATURA

HEIM A., PIETRZYKOWSKI M.(1993), *Grinding in a ball mill*, Powder Handling & Processing, Vol. 5, No. 4, s. 363.

HEIM A.(1993), *Determination of particle size distribution of ground material*, Rudy Metale, Vol. 38, No. 3, s. 74.

Heim A., Olejnik T. (1996), Grinding process in a ball mill described by the statistical moment theory, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 85–94 (Polish text)

This paper contains the analysis of the results of researching disintegration of ground materials in the ball mill. Disintegration was conducted in a laboratory mill (6 dm³ capacity and 200 mm of inner diameter). Milling tests have been carried out for few types of ground materials which differed in Mohs' hardness. Materials were screened during the milling process and the results were used to describe kinetics of the milling process according to the moment theory. The moment theory could describe in time the grain-size distribution of the ground material using ordinary and central moments and their functions: the concentration coefficient and the distribution asymmetry coefficient.

S.S. IBRAHIM*

EFFECT OF INTENSIVE GRINDING ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND REACTIVITY OF RED SEA PHOSPHATES

Intensive grinding of raw Red Sea phosphate and its concentrate using a tube rotary chamber vibrating mill was studied. The process was followed by tracing progressive changes in the crystallographic and physical characters of apatite and the accompanied gangue minerals during milling. X-ray diffraction patterns and infrared spectra of milled products showed drastic reduction of the major peaks of apatite, calcite, gypsum and quartz. A decrease in the apatite lattice parameters, particularly the a parameter was noticed. A remarkable increase in the solubility of milled products in 2% citric acid and neutral ammonium citrate was shown. The results proved that the concentrated sample showed less effect towards intensive grinding than the raw sample. This may open the way for utilizing indigenous phosphate ores in many developing countries.

INTRODUCTION

Highly intensive size reduction equipment like vibrating, centrifugal, jet and other types of mills are employed in the treatment of phosphate rocks (Heinicke 1977; Kolosova 1979). It has been determined that the best performance is achieved in the impact and attrition milling (Kozlov and Kozyrev 1982). Owing to high relative velocities between the grinding tube mill and the grinding material, the vibrating tube mill, in comparison with other grinding machines, is characterized by high reserve of stored-up energy as well as high energy intensity collision processes in the grinding tube (Gock et al. 1986).

On the basis of findings obtained from the energy consumption of the common vibrating mills, combined with high speed photometric studies, many disadvantages in the comminution process were recorded (Kurrer et al. 1986). Some of these disadvantages is the tendency of phosphate minerals to cake resulting in operating choking problem of the mill, as well as the limitation of the construction sizes (Gock et al. 1986).

German scientists succeeded in improving the geometry of the grinding chamber of the classic vibrating mill. They introduced a free moving chamber wheel in the milling tube instead of the rigid wheel (Gock et al. 1986). A huge amount of free energy gained during fine grinding of solid materials in the rotary chamber vibrating mill could be

* Central Metallurgical R&D Institute, P.O. Box 87 Helwan, Cairo-Egypt.

dissipated through various modes of energy transitions. Such energy might be high enough to cause imperfection in the internal lattice structure of the ground material. Accordingly significant increase in the solubility behaviour of intensive ground phosphates was shown (Gock, Jacob 1984).

In this study details will be provided on the effects of grinding treatment on pure apatite with variable P_2O_5 content and various contents of the accompanying gangue minerals.

EXPERIMENTAL

Two typical phosphate samples were kindly supplied by the Red Sea Phosphate Co. One of the samples was a crushed run-of-mine material and the other was its final phosphate concentrate. Chemical content, size distribution, and mineralogical evaluations of both samples were carried out. Qualitative and quantitative elemental analy-

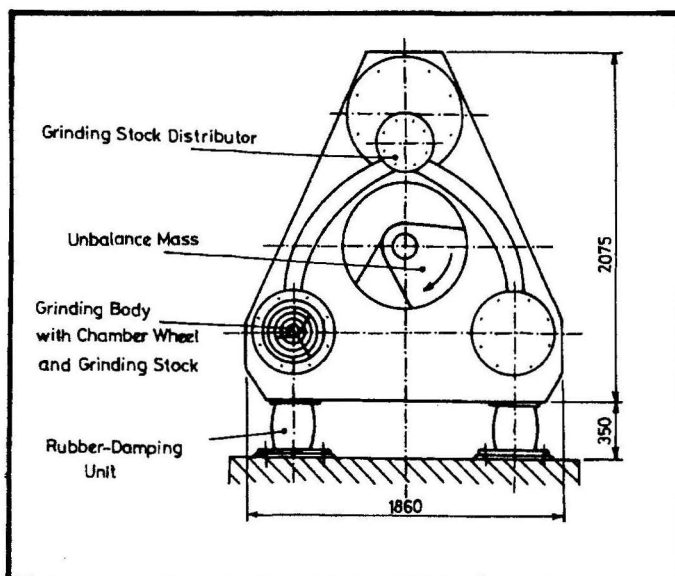


Fig. 1. The rotary-chamber vibrating mill

ses were performed with an X-ray fluorescence apparatus using a Philips PW 1410/10 system at $1 \cdot 10^3$ W, 50 KV/20 mA equipped with a PET crystal. Structural phase analysis of the powdered samples was done with a Philips PW 1050/25 X-ray diffractometer under constant operating conditions of Cu $K\alpha$ tube at 40 KV, 20 mA, 4×10^2 cps, and 1° /cm/10 s scanning speed. Sometimes extraction of the samples with the Silverman reagent was carried out before X-ray investigation to determine unit cell parameters a and

c. For such purpose an X-ray diffractometer (Philips-PM 8203 single pan recorder) was connected to an IBM computer. The computer was also employed to measure the area under specific phosphate peaks in the diffractograms.

Infrared spectra of the samples extracted with Silverman's reagent were also taken using a Philips Pye Unicam spectrometer. The discs containing samples in KBr wafers were used (Esep et al. 1986). In the meantime, DTA and TGA measurements of the ground samples were carried out using a Linseis Unit and a Netzsch thermobalance at a heating rate of 2 °C/min, sometimes at 10 °C/min. The samples were heated up to 1000 °C. Particle size analyses of the ground phosphate products were carried out using PABSICH type 715 laser granulometer. Automatic surface area calculations were also made by the same device during grain size measurements.

Various ground phosphate samples, collected after varying milling times, were subjected to solubility tests using 2% citric acid and neutral ammonium citrate. 2.5 g of ground phosphate is placed in 500 c.c. round flask. 250 ml of 2% citric acid and 1 ml of ethyl alcohol are added. The flask is shaken for 30 min and then centrifuged to separate the filtrate. P₂O₅ is analysed in the filtrate to determine 2% citric acid soluble P₂O₅ (Stetter 1972). Another 2.5 g of ground phosphate is placed in 600 c.c. conical flask and covered with 250 c.c. hot neutral ammonium citrate. The contents is kept hot at 65 °C on a water path. The flask is shaken vigorously every 5 min for 60 min. The solution is filtered and citrate soluble P₂O₅ is determined spectroscopically (Stetter 1972). Both citric and citrate soluble P₂O₅ can be expressed using the absolute solubility index (ASI), where

$$ASI = \frac{\text{Solvent-soluble P}_2\text{O}_5, \%}{\text{Theoretical P}_2\text{O}_5 \text{ concentration of apatite, } \%^*}$$

*Calculated from the empirical formula computed by XRD (Lehr et al. 1973).

RESULTS AND DISCUSSION

Samples Characterization

Complete chemical analysis of the Red Sea phosphate samples shows that they are of low (run-of-mine sample) to medium (concentrate product) grade with a variation in their gangue minerals contents (Table 1). Fig. 2 illustrates the size distribution of the samples with no significant differences between them. The XRD patterns of the samples show a typical francolitic structure. Lines of hydroxyapatite and carbonate apatite can also be identified. Various gangue minerals like quartz, pyrite, calcite, and gypsum are also present in the XRD patterns of the original samples (Fig. 3).

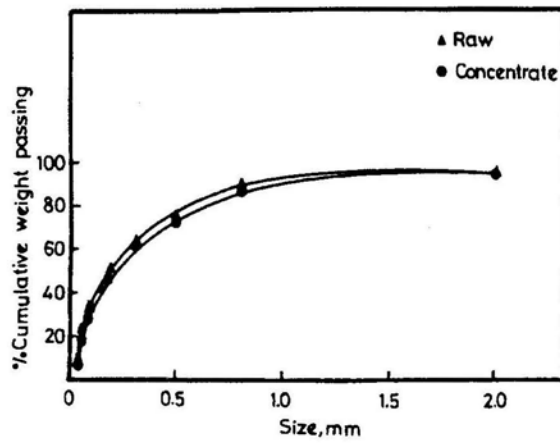


Fig. 2. Size distribution of crushed phosphate samples (mill feed)

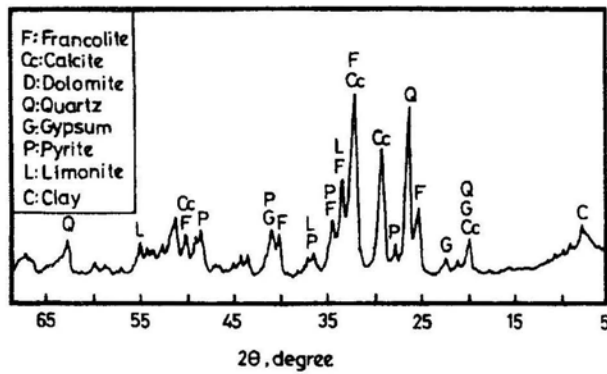


Fig. 3. XRD-pattern of the original Red Sea phosphate

Table 1. Chemical analysis of Red Sea phosphate samples

Constituent	Raw sample*	Concentrate*
P ₂ O ₅	23.48	28.40
CaO	38.05	43.45
Fe ₂ O ₃	1.61	1.12
Al ₂ O ₂	2.38	1.05
MgO	2.64	1.72
SiO ₂	10.14	5.61
CO ₂	6.35	5.58
Moisture	3.83	3.88

*The values are given as weight percents.

Physical and structural changes of the samples after intensive grinding

Figure 4 illustrates the variation in the D_{90} (the size corresponding to 90% by weight) of the ground phosphate samples with time. It is clear that despite marked fineness of the products, agglomeration occurred after a certain time due to surface-surface adhesion (Rebane et al. 1980). The maximum D_{90} was reached in 60 min and 75 min for the raw sample and concentrate, respectively. As a result of prolong milling a dramatic decrease in the surface area of the original sample from 15.76 m²/g to 7.22 m²/g after 90 min milling was observed. However, these optima in surface area production do not necessarily mean that the same optima exist for the milling effect as it will be shown later. This means that both effects are not interdependent. Figure 5 compares the effect of progressive milling on the XRD impulses for the main apatite peaks at 2θ between 30° and 35° for the samples. It appears from Fig. 5 that increasing the milling time leads to distortion in the apatitic crystal lattice which is independent of the position of the D_{90} maximum shown in Fig. 4. This means that dispersion is not the main process affecting rock behaviour during intensive milling (Paudert et al. 1979; Steinike et al. 1982). The area under each diffractogram at various milling times could be taken as a measure of crystallinity. Accordingly, it was found that the crystallinity decreased by 43.95% and 29.0% in the raw and concentrated samples, respectively, after 90 minutes of milling.

The unit cell parameters measurements for raw Red Sea phosphate extracted with Silverman's reagent and its ground product (after 90 min milling) were calculated in Table 2. The results show a pronounced decrease in the size of the unit cell of apatite after milling. The change of the apatite lattice parameters indicates a multiple substitution in the phosphate samples and confirms that deformation or dislocations occur in the crystal due to the mechanical stress during milling. Lattice expansion or contraction with ionic substitution in the apatite lattice can be predicted from the ratio of the radii of the ions evolved, utilizing the Vegard rule (Le Geros et al. 1980). The decrease in the apatite lattice parameters, particularly the a parameter, signifies a corresponding enhancement in lattice substitution especially CO_3^{2-} for PO_4^{3-} (Pothig et al. 1978). The substitution, can be expressed by the CO_2 index suggested by Lehr (1967). This is based on the ratio of intensities of the C–O and P–O bands in the IR spectra. This ratio is directly proportional to the weight ratio of CO_3/PO_4 and independent of the apatite concentration (Lehr et al. 1967). The CO_2 index can be calculated from the following equation:

$$\text{CO}_2 \text{ index} = 0.5 (D_1 + D_2)/D_3$$

where $D_1 + D_2$ is the average intensity of the C–O absorption bands and D_3 is the P–O absorption band shown in Fig. 6. The CO_2 index of the raw phosphorite extracted with Silverman's reagent and ground phosphorite (after 90 min milling) are 0.22 and 0.23, respectively. The carbonate substitution in the apatite lattice is unusual because essentially planar CO_3^{2-} anion replaces tetrahedral PO_4^{3-} anion in an uncertain structural

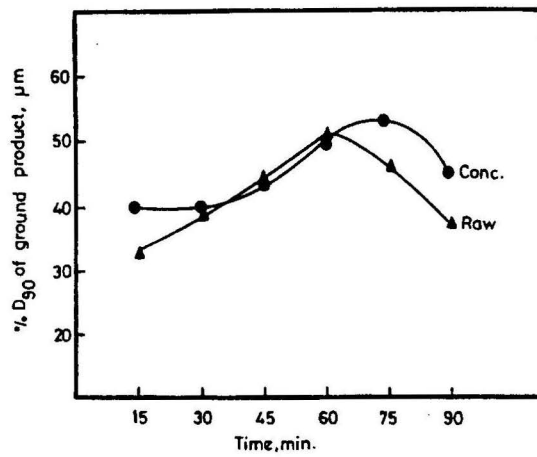


Fig. 4. The effect of milling time on the % D_{90} of the ground products

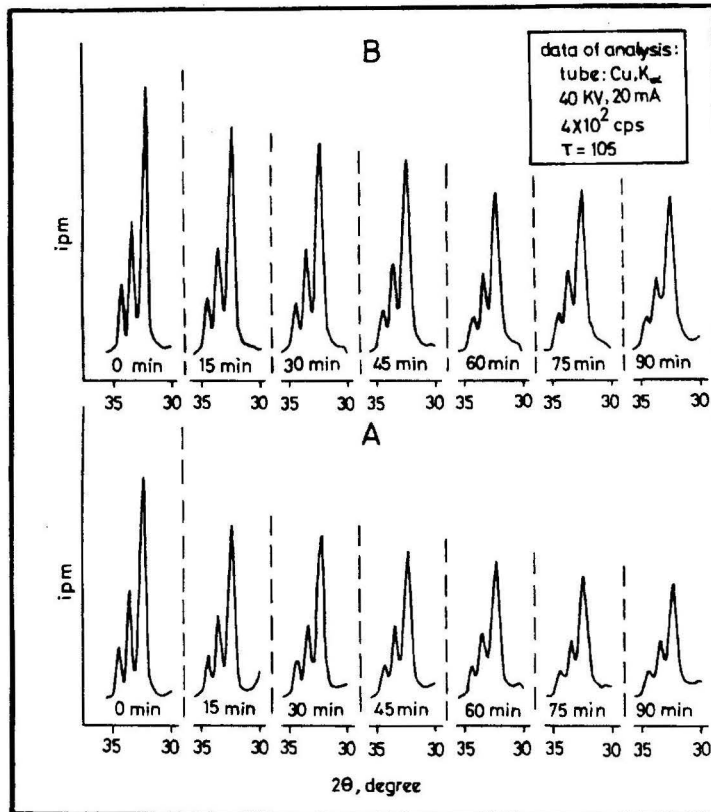


Fig. 5. Diffractograms of Red Sea raw (A) and concentrate (B) of phosphorite samples as a function of milling time by rotary-chamber vibrating mill

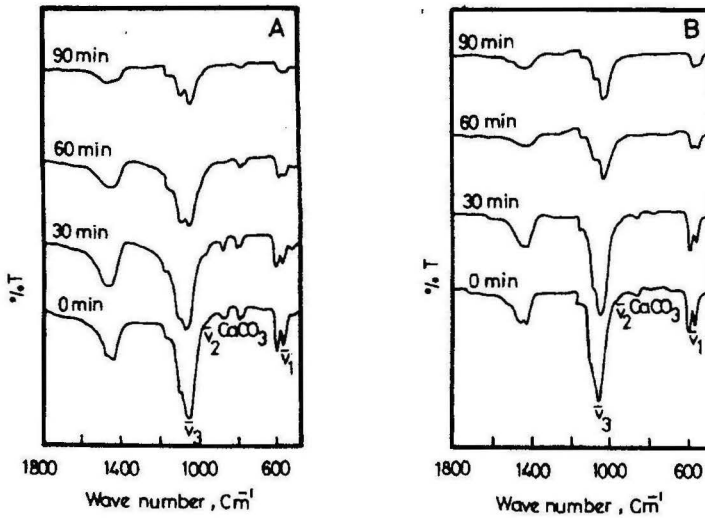


Fig. 6. Infrared spectra of Red Sea raw (A) and concentrate (B) of phosphate samples before and after various milling times by rotary-chamber vibrating mill

position and leads to a questionable charge balance arrangement (McClellan and Lehr 1969). One way of satisfying the requirement for the charge electroneutrality is substitution of F^- in a vacant oxygen site so that a coupled monovalent cation substitution, i.e. Na^+ , Mg^{2+} or K^+ is needed to balance the decrease of negative charges that is caused by CO_3^{2-} substitution (Gulbrandsen et al. 1966).

Table 2. Unit cell dimensions of the raw Red Sea phosphate and its ground product (after 90 minutes of milling)

Phosphate sample	2θ	c , Å	a Å	c/a
Raw	51.82	6.8926	9.3352	0.7383
	53.15			
Ground	51.94	6.8723	9.3151	0.7378
	53.32			

Effect of intensive grinding on the behaviour of different gangue minerals

Intensive grinding of the Red Sea phosphate using the rotary chamber vibrating mill has unusual effect on the accompanying gangue minerals. A careful examination of the diffractograms of the original samples and their ground products indicates a drastic change in the peaks of quartz, gypsum, iron oxides and calcite (Fig. 7). A complete

disappearance of the XRD peaks of some minerals including calcite and gypsum was observed along with a substantial reduction of the major peaks of quartz and iron oxide. This indicates either deformation of crystal lattice, amorphous appearance, or transformation from one form to another (Boldyrev et al. 1977; Ibrahim 1990).

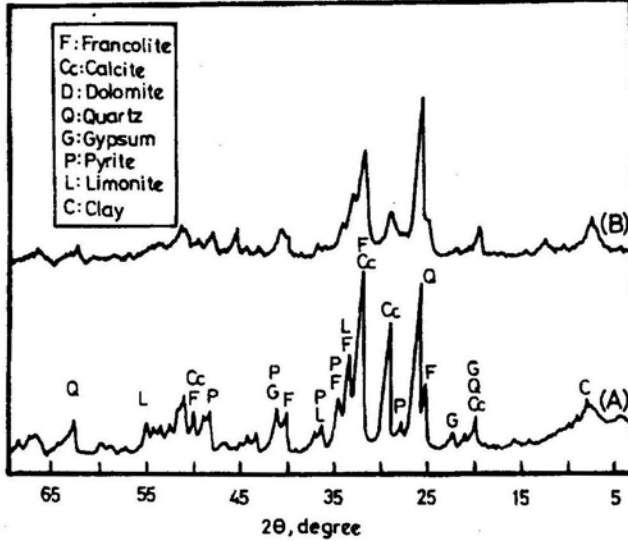


Fig. 7. XRD-patterns of Red Sea raw (A) and ground (B) phosphate samples (after 90 minutes of milling)

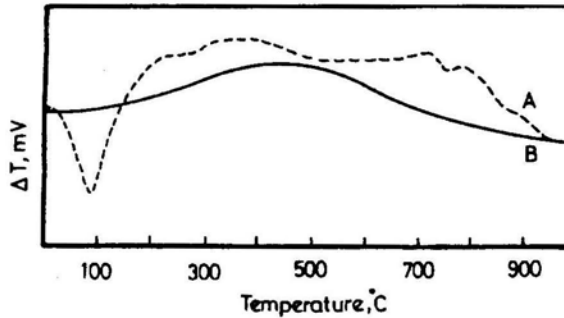


Fig. 8. Differential thermal analysis (DTA) of of Red Sea raw (A) and ground (B) phosphate samples (after 90 minutes of milling)

Thermal analysis of the ground raw sample after 90 min of milling shows a broad exothermic peak in the temperature range from 350 to 550 °C (Fig. 8). This peak may be due to the combustion of organic carbonate which was not affected by the milling. An endo-exothermic peak appears in the DTA of the raw phosphorite above 700 °C

which disappears after grinding (Fig. 8). This can be caused by the decomposition of inorganic carbonate due to the excessive mechanical stress during the milling. Gock and Jacob (1984) assumed that the destruction of the dolomite lattice plane equivalent to $2\theta = 30.94^\circ$ correlates well with the loss of the IR bands between 900 and 1300 cm^{-1} indicating a transformation of carbonate to oxide via a split of CO_2 by the heat evolved during milling (Fig. 6).

Solubility of intensively ground Red Sea phosphates

A remarkable increase in solubility of phosphate samples in 2% citric acid (CA) and neutral ammonium citrate (NAC) with milling time is shown in Figs 9 and 10,

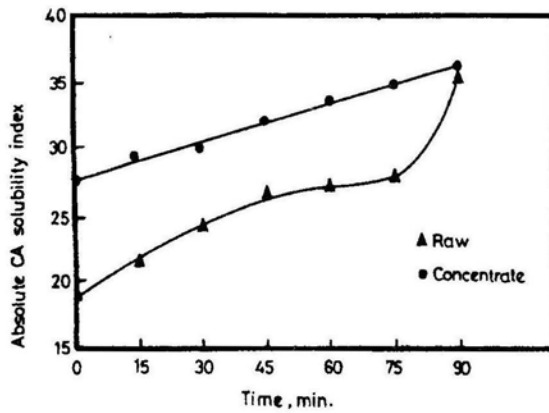


Fig. 9. Solubility of raw and concentrate phosphate samples in 2% citric acid at various milling times

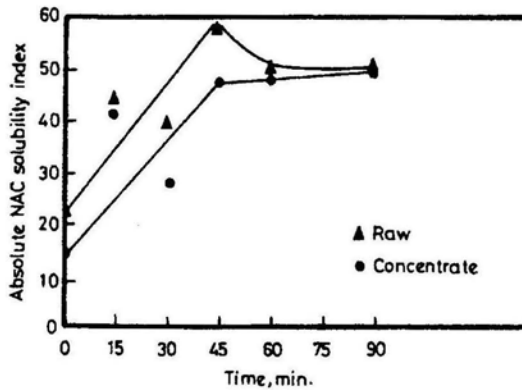


Fig. 10. Solubility of raw and concentrate phosphate samples in neutral ammonium citrate at various milling times

respectively. The plot is nearly linear in the case of CA (Fig. 9) whereas for NAC it forms a curve (Fig. 10) similar in shape to that of the change in D_{90} for the ground products with time (Fig. 4). By comparing (ASI) for the original and ground samples with NAC, it is obvious that the higher phosphate content in the sample does not improve the solubility. The intensive grinding of both samples remarkably increases their ASI values but these values become similar after certain milling time (60 min in case of CA and 90 min in case of NAC). This indicates that the upgrading of the phosphate ore does not affect the grinding process. This may be ascribed in view of silica content which seems to play an important role in the milling process as a grinding aid (Machukov et al. 1983).

CONCLUSIONS

Intensive grinding using a rotary chamber vibrating mill of raw Red Sea phosphorite and its final concentrate product show remarkable changes in the physical and crystal structure characters of both samples. Examination of the diffractograms and IR bands shows a drastic reduction in the apatite peaks as well as complete disappearance of the main peaks of some gangue minerals like calcite and gypsum. The unit cell parameters measurements for the ground samples show a pronounced decrease after 90 minutes of milling. This decrease particularly in the a parameter not only indicates structural deformation but also signifies corresponding enhancement in lattice substitution especially CO_3^{2-} for PO_4^{3-} .

The endothermic peaks appearing in the DTA of the raw phosphorite above 700 °C also disappear after 90 minutes of milling. This may be caused after the decomposition of the inorganic carbonate due to the excessive mechanical stress during milling.

A remarkable increase in the solubility of the ground samples in both 2% citric acid and neutral ammonium citrate was shown, but the Red Sea phosphorite concentrate showed less response towards intensive grinding than the raw samples. This may be due to its silica content which seems to have an important role as a grinding aid.

REFERENCES

- BOLDYREV V., KOLOSOVA A., CHAIKINA M., AVVAKUMOV E. (1977), *Mechanical activation of apatite containing rocks*, Proc. of the Scientific Academy of USSR, Phys. Chemistry Sec., 233 (5), 892–895.
- ESEPO D., KOVACH J., KARR C. (1986), *Quantitative infrared multi-component determination of mineral occurring in coal*, Analytical Chemistry Journal, 40, 358–363.
- GERICKE S., KURMIES S. (1972), *Gesetzliche vorschrift für weicherdiges Rohphosphat*, Anal. Chem. Journal 137 (15).
- GOCK E. (1979), *Massnahmen zur verringerung des Energiebedarfs bei der Schwingmahlung*, Processing Technik, 20, 243–347.
- GOCK E., JACOB K. (1984), *Conceptions for processing the pyrite-bearing phosphate of Abu-Tartur*, Berliner Geowissn. Abh. (A) 50, 381–397.
- GOCK E., KURRER K., MICHAELIS S. (1986), *Vibrating milling; progress in theory and industrial application*, 1st World Congress fine particle Technology, part II, 653–666.

- GULBRANDSEN, R.A. GULBRANDSEN R., KRAMER J., BEATTY L., MAYS R. (1966), *Carbonate bearing apatite from Faraday Township*, Ontario, Canada, Am. Mineral, 51, 819.
- HARENZ H., PAUDERT I., MÜLLER S., LINKE E., MÜLLER H. (1979), *Fertilizing effect of tribochemically activated apatite phosphates partially treated with mineral acids*, Arch. Acker U. Pflanzenbau U. Boden. Kd., Berlin, 11 (23), 707–713.
- HEINKE G., PAUDERT R. (1977), *Tribochemical transfer of apatite to a soluble form*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 50 (5), 969–974.
- IBRAHIM S. (1990), *Tribomechanical aspects on the treatment of indigeneous Egyptian phosphates*, Ph.D. Thesis, Cairo, Egypt.
- KOLOSOVA A., BOLDYREV V., CHAIKINA M., TARANZOVA M., GORDEEWA G., PAUDERT R., HARENZ H., HAINIKE G., DUNKEL L., POTHIG R. (1979), *The reactivity of native apatites under mechanical activation* (Proc. of the Scientific Academy of USSR), Phys. Chem. Sec. 6, 148–155.
- KOZLOV V., KOZYREV S. (1982), *Selection of apparatus in studies of mechanical activation of phosphate raw materials*, Proc. of the Scientific Academy of USSR. Phys. Chem. Sec.
- KURRER E., GOCK E. (1986), *Effect of the operating conditions on motion and impact process in vibration mills*, J. of Preparation and Processing, 10, 546–554, 27.
- LE GEROS Z., TAHERI M., QUIROLOJICO G., LE GEROS J. (1980), *Formation and stability of apatites*, roc. of the 2nd Congress on Phosphorous Compounds, Boston, USA, 89.
- LEHR J.R., MCCLELLAN G., SMITH J., FRAZIER A. (1976), *Characterization of apatites in commercial phosphate rocks*, Colloque Int. Sur. les phosphates Mineraux solides, Toulouse.
- LEHR J., MC CLELLAN G. (1973), *CENTO-Symposium On Mining and Beneficiation of Fertilizer Materials*.
- MALCHIKOV G., TEREITYEVA T., RUBAILO I. (1983), *Decomposition of mechanically activated phosphate by nitrogen dioxide*, Proc. of Scientific Academy USSR, Phys. Chem. Sec. (6), 22–25.
- MC CLELLAN H., LEHR R. (1969), *Crystal chemical investigation of natural apatites*, Am. Mineral, vol. 54, Sept.–Oct. s. 1374.
- PAUDERT R., HARENZ H., POTHIG R., HEINICKE G., DUNKEL L., SCHUMAN H. (1979), *Phosphate fertilizers through tribochemical activation of apatitic phosphates*, Chem. Techn., 30 (9), 470–475.
- POTHIG R., DUNKEL L., PAUDERT R., HARENZ H., GRIMMER A. (1978), *The effect of mechanical activation on the structure and reactivity of the apatitic phosphates*, Crystal and Technik, 13 (7), 879–887.
- REBAN A., BITKOVA I., VEIDERMA M., YUSUPOV T. (1980), *Effect of mechanical activation on the reactivity of natural phosphates in the production of double super-phosphates*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 53 (3), 484–488.
- STETTER A. (1972), *Contribution to the determination of the basic slag phosphate*, Iron and Steel, 21 (92).
- STEINKE U., LINKE E. (1982), *The role of excited states and structure defects in mechanical activation of solid reactions*, Chemistry Journal, 11 (22), 397–401.

Ibrahim S.S. (1996), Wpływ intensywnego mieszania na fizykochemiczne właściwości i reaktywność fosforytów z rejonu Morza Czerwonego, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 95–106 (w jęz. angielskim).

Próbki surowego fosforytu z rejonu Morza Czerwonego i jego koncentraty poddano intensywnemu mieleniu w komorze rotacyjnej młyna wibracyjnego. Badano również stopniowe zmiany krystalograficzne i zmiany fizycznego charakteru apatyty oraz towarzyszących mine-

rałów płonnych zachodzące podczas mielenia. Badania rentgenowskie i spektroskopowe w podczerwieni mielonych produktów wykazały drastyczną redukcję głównych pików apatyty, kalcytu, gipsu i kwarcu. Zauważono również zmniejszenie się parametrów sieciowych apatyty, szczególnie stałej a komórki sieciowej. Znaczący wzrost rozpuszczalności mielonych produktów w 2% kwasie cytrynowym wskazuje na mniejszy wpływ mielenia na koncentrat fosforytowy niż na surowy fosforyt. Uzyskane wyniki mogą stworzyć nowe sposoby wykorzystania rud fosforytowych w wielu rozwijających się krajach.

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Bożena RAGER*, Wojciech WIECZOREK**

METODY MODYFIKACJI POWIERZCHNI NAPEŁNIACZY MINERALNYCH STOSOWANYCH W TWORZYWACH SZTUCZNYCH

Przedstawiono cztery sposoby modyfikacji talku koreańskiego, który wcześniej poddawano mikronizacji do wielkości cząstek 0,8 μm . Do modyfikacji użyto związków powierzchniowo czynnych oraz silanowych i tytanianowych związków wiążących. Miały one na celu zwiększanie aktywności talku. Po modyfikacji badano zwilżalność powierzchni talku w wodzie i benzenie techniką kalorymetryczną. Ustalono zależność między ciepłami zwilżania H_i^W i H_i^B a stopniem pokrycia powierzchni talku związkami proadhezyjnymi.

Zbadano wpływ rodzaju modyfikatora i jego ilości na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500.

WSTĘP

Zdolność napelniczy mineralnych do wzmacniania polimerów można regulować poprzez zmianę powierzchni hydrofilowej na częściowo lub całkowicie hydrofobową. Stosuje się w tym celu substancje modyfikujące zwane związkami proadhezyjnymi (Lipatow 1967). Istnieje kilka sposobów zmian powierzchni cząstek napelniczy prowadzących do polepszenia oddziaływania między polimerem a napelniczem (organofilizacji). Do nich możemy zaliczyć: zmianę charakteru powierzchniowej warstwy napelnicza w wyniku oddziaływań adsorpcyjnych z modyfikatorami (Czajka 1967), przyłączenie na drodze fizycznej związków modyfikujących do powierzchni napelnicza (np. polimerów) (Krysztafkiewicz 1989), modyfikację na drodze obróbki napelnicza w roztworach związków proadhezyjnych (Krysztafkiewicz 1995).

Najwygodniejsza w realizacji jest metoda ostatnia (Krysztafkiewicz 1994). Napelnicze mineralne po modyfikacji powierzchniowej są trudniej zwilżane wodą i wykazują powinowactwo do niepolarnych cieczy organicznych (Krysztafkiewicz 1993). W wyniku tego osiąga się wiele korzyści. Poprawie ulegają własności fizykomechaniczne polimerów (wyższa wytrzymałość na rozciąganie, rozdzieranie, zginanie i moduły). W ten sposób uzyskuje się wyroby gumowe o polepszonych parametrach, z dłuższą możliwo-

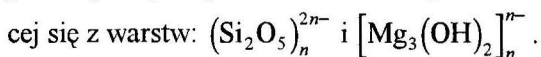
* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska.

** Laboratorium Aparaturowe, Wydział Biologii UAM, Poznań.

ścią eksploatacji. Ponadto obserwuje się poprawę przerobu mieszanki gumowej w procesach technologicznych (skrócenie czasu sporządzania, wyższa plastyczność, wytłaczanie i wtrysk).

Do powierzchniowej modyfikacji napelniaczy mineralnych można stosować różne związki proadhezyjne, sprzęgające lub promotory adhezji. Optymalny promotor adhezji dla układów napelniacz mineralny-polimer powinien wiązać nie tylko napelniacz, ale także polimery. Do grupy związków proadhezyjnych (*coupling agents*) zaliczamy silanowe, tytanianowe, boranowe, cyrkonianowe, hafnianowe czynniki zawierające ugrupowanie alkoksylowe (Mittal 1992).

Spośród napelniaczy mineralnych szczególną uwagę zwrócono na talk. Należy on do napelniaczy biernych i przed zastosowaniem w mieszankach gumowych musi być poddany aktywacji. Talk ma budowę łańcuchową (Wilson 1977) o strukturze składającej się z warstw:



W warstwie krzemotlenowej oprócz hydrofobowych centrów związanych z obecnością grup siloksanowych występują również hydrofilowe grupy silanolowe. Ponadto w warstwie brucytowej występuje wyraźnie centrum hydrofilowe (Mg-OH). W wyniku takiej budowy talk jest ciałem naturalnie hydrofobowym, o tak zwanym kącie zwilżania równym 85° (Żarczyński 1970).

Celem pracy było uzyskanie talków o zwiększonym powinowactwie chemicznym do polimerów. Można to osiągnąć przez wprowadzenie na powierzchnie talku grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływań z grupami funkcyjnymi polimeru (np. grup aminowych, merkaptanowych, winylowych itp). W tym celu powierzchnię talku poddawano modyfikacji. Ważną rolę odgrywa więc sposób przeprowadzenia tej modyfikacji. Zaproponowano kilka metod realizacji modyfikacji powierzchni talku za pomocą różnych typów związków proadhezyjnych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

W badaniach zastosowano talk pochodzący ze złóż z Korei Południowej. Użyto również talku koreańskiego po dodatkowej separacji powietrzem. W tabeli 1 podano charakterystykę fizykochemiczną badanych talków.

Do modyfikacji powierzchni badanych talków zastosowano różne związki proadhezyjne.

Z grupy związków powierzchniowo czynnych zastosowano chlorek tetrabutylamoniowy i glikol polioksyetylenowy (PG 4000), z grupy silanowych związków wiążących – γ -merkaptopropylotrimetoksylsilan, γ -aminopropylotrimetoksylsilan i winylotri-(β -metoksyetoksy)-silan, a z grupy tytanianowych związków wiążących – tytanian izopropylotriizostearoilu.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne talku koreańskiego przed i po mikronizacji
Physicochemical parameters of unmiconized and micronized Korean talcs

Parametr	Talk koreański	Mikronizowany talk koreański
Wilgotność, %	0,60	0,40
pH dyspersji wodnej *	9,50	9,50
Ubytek masy po kalcynacji (900 °C), %	5,25	5,35
Ciężar właściwy, g/cm ³	2,75	2,75
Gęstość, g/dm ³ :		
– nasypowa	770	640
– usadowa	1020	880
Powierzchnia właściwa, m ² /g	10,4	13,6
Średnica cząstek (średnia), μm	15	0,85

* 4–5g talku dyspergowano w 100 cm³ wody.

Metodyka badań

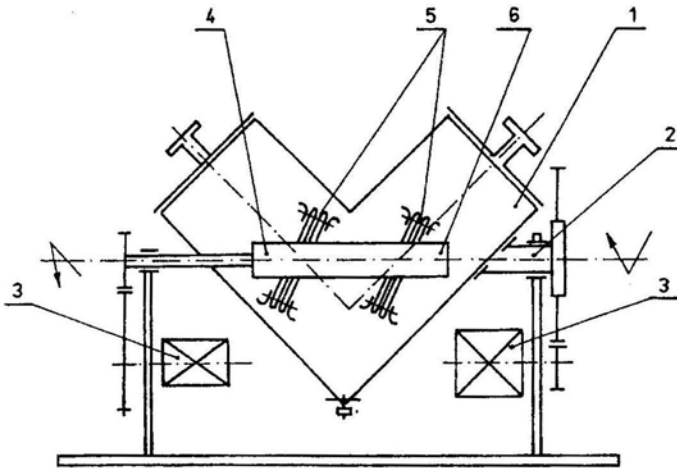
Użyte do badań talki charakteryzowały się przeciętną wielkością cząstek w granicach 10–20 μm. Takie napelniacze nie mają właściwości wzmacniających tworzywa sztuczne i dlatego poddawano je dodatkowemu rozdrobnieniu w młynie strumieniowo-cyrkulacyjno-horyzontalnym typu JET MIZER model 0202 (prod. USA). Medium rozdrabniające stanowiło sprężone powietrze pod ciśnieniem 6 atm. Wielkość cząstek oznaczono w mikroskopie elektronowym model JEM 1200 EX II (prod. japońskiej). Stopień dyspersji oznaczono metodą Sartoriusa (Krysztafkiewicz 1985). Zakres badań obejmował uziarnienie w granicach 0,5–60 μm. Modyfikację powierzchniową talków prowadzono w kilku wariantach.

Modyfikacja z odparowaniem rozpuszczalnika (metoda 1). W związku z tym, że temperatury wrzenia stosowanych związków są bardzo wysokie (w granicach 200–280 °C) proces modyfikowania powierzchni talku prowadzono w roztworze związek proadhezyjny–tetrachlorek węgla (temp. wrzenia CCl₄ – 76,5 °C). Przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 80 °C odparowywano CCl₄ z układu reakcyjnego. Badania wykonywano dla roztworów o stężeniu 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 i 5,0% związku modyfikującego w CCl₄.

Ogrzewanie układu talk–roztwór modyfikujący pod chłodnicą zwrotną (metoda 2). Stosowano roztwory związków proadhezyjnych (o różnym stężeniu) w tetrachloru węgla, metanolu, wodzie lub mieszaninie woda–metanol (1:4). Wybór roztworu był uzależniony od typu stosowanego związku proadhezyjnego. Układ ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 h przy ciągłym mieszaniu. Wszystkie próbki po ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną poddawano odparowaniu rozpuszczalnika, a następnie suszono w temperaturze 110 °C.

Modyfikacja powierzchni w skali laboratoryjnej (metoda 3). Modyfikację przeprowadzono w aparacie wyparnym. Do wyparki próżniowej wprowadzano talk (20g) i roztwór związku proadhezyjnego w odpowiednim rozpuszczalniku. Roztwór dodawano w ilości minimalnej, tak aby powierzchnia talku była zaledwie nim zwilżana. Czas reakcji wynosił 1 h w temperaturze pokojowej. Następnie talk suszono w temperaturze 105 °C w suszarce elektrycznej z cyrkulacją ciepłego powietrza.

Modyfikacja powierzchni talku w skali półtechnicznej (metoda 4). W skali półtechnicznej zastosowano mieszarkę własnej konstrukcji o pojemności 3,5 dm³ (Domka 1982). Na rysunku 1 przedstawiono schemat tej mieszarki.



Rys. 1. Urządzenie do modyfikacji powierzchni mineralnych napełniaczy:

1 – zbiornik mieszarki w kształcie „V”, 2 – oś obrotu, 3 – silniki, 4 – dozownik obrotowy roztworu modyfikującego, 5 – metalowe skrzydelka, 6 – otwór dozownika do wprowadzania roztworu

Fig. 1. Blender for surface modification of mineral fillers: 1 – V-shaped container, 2 – axis of rotation, 3 – motors, 4 – dosage arrangement, 5 – metal wings, 6 – input for modifying solution

Mieszarka jest zbiornikiem mającym kształt litery „V”, obraca się wolno wzdłuż osi równoległej do płaszczyzny „V”. Na tej osi zamontowany jest szybkoobrotowy wirujący w przeciwnym kierunku „dozownik”, który – dzięki metalowym skrzydełkom umieszczonym na jego powierzchni – rozprowadza bryły zwilgotniałego napełniacza tworzące się w czasie procesu, a z wnętrza dozownika podczas jego szybkich obrotów pod działaniem siły odśrodkowej specjalnymi otworami wprowadzany jest do zbiornika roztwór modyfikujący.

Dzięki szybkim obrotom dozownika i wolnemu przerzucaniu talku wewnątrz zbiornika następowało dobre wymieszanie cząstek talku z roztworem odpowiedniego związku modyfikującego. Całkowity cykl mieszania wynosił 1 h. W badaniach używano 500 g talku i 150 cm³ roztworu modyfikującego. Po cyklu mieszania usuwano rozpuszczalnik, a talk poddawano suszeniu.

Ocenę stopnia modyfikacji powierzchni talków (niemodyfikowanych i modyfikowanych) wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) prowadzono metodą kalorymetryczną (Zielenkiewicz 1966). Stopień hydrofobizacji N obliczono ze wzoru:

$$N = \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \cdot 100\% \quad (1)$$

w którym:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni talku modyfikowanego, J/g,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni talku niemodyfikowanego, J/g.

Niemodyfikowane i modyfikowane talki testowano w mieszankach kauczukowych. Skład mieszanki był następujący (w cz. wag.): kauczuk SBR (Ker 1500) – 100; tlenek cynku – 5; kwas stearynowy – 2; talk niemodyfikowany lub modyfikowany – 100; przyspieszacz DM – 2,2; przyspieszacz M – 1,4; siarka – 2. Wulkanizację prowadzono w prasie hydraulicznej z ogrzewaniem parowym w temperaturze 143 °C pod ciśnieniem w cylindrze prasy 150 atm. Czas wulkanizacji wynosił 20–40 minut.

Omówienie wyników

Dodatkowe rozdrobnienie talku prowadzone w młynie strumieniowo-powietrznym powoduje zdecydowane zmniejszenie rozmiarów ziaren, również wyraźnie wpływa na poprawę stopnia dyspersji. W tabeli 2 przedstawiono porównanie rozmiarów cząstek i stopnia rozdrobnienia w poszczególnych zakresach uziarnienia przed i po mikronizacji dla badanych próbek napelniaczy.

Tabela 2. Stopień dyspersji badanych talków oznaczony metodą Sartoriusa
Degree of dispersion of studied talcs determined by the Sartorius method

Średnica cząstek μm	Procent wagowy frakcji (średnio) %	Średnia wielkość cząstek μm
Talk koreański		
poniżej 0,5	1,1	15
0,5 – 3,0	4,8	
3,0 – 5,0	6,3	
5,0 – 15,0	72,3	
powyżej 15,0	15,6	
Talk koreański mikronizowany		
poniżej 0,5	8,3	0,95
0,5 – 3,0	68,8	
3,0 – 5,0	14,6	
5,0 – 15,0	6,8	
powyżej 15,0	1,5	

Jak wynika z tabeli 2, uzyskano znaczne zmniejszenie średnicy cząstek talku – średnio ok. 10–15-krotnie (np. wielkość cząstek talku koreańskiego początkowo ok. 12–15 μm , po mikronizacji zaledwie ok. 0,8–1,0 μm).

Na podstawie badań nad modyfikacją ustalono, że związki powierzchniowo czynne najkorzystniej jest wprowadzić na powierzchnię talku z roztworu wodnego, silanowe związki wiążące po rozpuszczeniu w układzie woda–metanol (1:4), tytanianowe związki wiążące natomiast z roztworu w CCl_4 .

Podczas odparowywania rozpuszczalnika (metoda 1. modyfikacji) otrzymywano produkty o nierównomiernym pokryciu powierzchni warstwą związków proadhezyjnych. Świadczą o tym niepowtarzalne wyniki badań ciepła zwilżania powierzchni talku po modyfikacji tą metodą. Metoda ta może znaleźć zastosowanie wyłącznie w przypadku przygotowywania małych próbek (ok. 10 g) modyfikowanych talków.

Modyfikacja talku z metanolewego roztworu silanu zachodzi łatwiej niż w przypadku użycia do rozpuszczania silanu CCl_4 . Zauważono również, że ogrzewanie w ciągu 2 h nie ma zasadniczego wpływu na właściwości talku po modyfikacji, i że czas ten można skrócić do 1 h.

W tabeli 3 podano wartości ciepła zwilżania powierzchni mikronizowanych talków w wodzie i w benzenie oraz obliczone stopnie hydrofobizacji tych powierzchni po modyfikacji różnymi metodami.

Podczas modyfikacji talku coraz większą ilością związków proadhezyjnych stopniowo wzrasta ich adsorpcja na powierzchni (wskazują na to zwiększające się wartości stopni hydrofobizacji powierzchni modyfikowanych talków). Jest to zapewne związane z tym, że przy mniejszych ilościach związków proadhezyjnych w pierwszej kolejności wysyczone zostają najbardziej aktywne centra powierzchni talku, natomiast przy większych ich ilościach stopniowo wysycane zostają centra o mniejszej aktywności. Ponadto, pod wpływem stosowanych związków proadhezyjnych, może zachodzić rozbicie aglomeratów cząstek talku, a w wyniku tego zwiększenie jego powierzchni zewnętrznej i pojawienie się nowych centrów aktywnych zdolnych do chemisorpcji dalszych cząsteczek środków modyfikujących. Jak wynika z przedstawionych danych (tab. 3) w miarę wprowadzania na powierzchnię badanych talków coraz większych ilości związków proadhezyjnych (z wyjątkiem glikolu polioksyetylenowego i aminosilanu) wyraźnie zmniejszają się wartości ciepła zwilżania powierzchni wodą, we wszystkich przypadkach natomiast wzrastają wartości ciepła zwilżania benzenem. W przypadku talków modyfikowanych, szczególnie tytanianem, chlorkiem tetrabutylamoniumowym oraz merkapto- i winylosilanem hydrofobizacja zachodzi w większym stopniu. Modyfikacja powierzchni talków aminosilanem i glikolem polioksyetylenowym prowadzi do otrzymywania ziaren o wyraźnie zwiększonych wartościach ciepła zwilżania wodą. Wzrost hydrofilowości powierzchni talku w tym przypadku jest spowodowany zdolnością grup aminowych (silanu) i hydroksylowych (glikolu) do tworzenia wiązań wodorowych z grupami silanolowymi jego powierzchni.

Pomiary ciepła zwilżania powierzchni modyfikowanych talków pozwoliły ustosunkować się do zastosowanych metod modyfikacji przeprowadzonej metodami 3. i 4.

W obu tych metodach modyfikację prowadzi się przez powierzchniowe zwilżanie powierzchni napelniacza roztworem związku proadhezyjnego. Metoda nanoszenia związków modyfikujących na powierzchnię talku z objętości roztworu (metoda 2.) jest mniej korzystna. Uzyskuje się mniejsze stopnie hydrofobizacji powierzchni talków. Ponadto należy odparować znaczne ilości rozpuszczalnika, co ma istotny wpływ na ekonomikę modyfikacji.

Tabela 3. Porównanie ciepł zwilżania oraz stopni hydrofobizacji powierzchni talków mikronizowanych po modyfikacji różnymi metodami

Compilation of heats of immersion and surface hydrophobization degree for modified micronized talcs (modification was performed by different methods)

Czynnik proadhezyjny	cz. wag.	Metoda 2	Metoda 3	Metoda 4
		H _i ^W H _i ^B N	H _i ^W H _i ^B N	H _i ^W H _i ^B N
		[J/g] [J/g] [%]	[J/g] [J/g] [%]	[J/g] [J/g] [%]
Talk niemodyfikowany	–	12,5 14,0 –	12,5 14,0 –	12,5 14,0 –
Chlorek tatrabutylaoaniowy	1	9,0 16,0 12,5	8,5 16,7 16,2	8,8 16,9 17,2
	2	8,2 17,2 18,6	7,7 17,9 21,8	8,0 18,1 22,7
	3	6,6 19,1 26,7	6,0 20,0 30,0	6,5 20,0 30,0
Glikol polioksyetylenowy (PG 4000)	1	12,9 15,2 7,9	12,9 15,8 11,4	12,6 16,0 12,5
	2	13,4 16,9 17,2	13,8 17,4 19,5	13,5 17,5 20,0
	3	14,7 18,1 22,7	15,1 18,7 25,1	14,7 19,0 26,3
γ-merkaptopropylotri-trimetoksyilan	1	10,5 16,0 12,5	9,8 16,8 16,7	9,7 17,0 17,6
	2	8,6 17,5 20,0	8,3 18,2 23,1	8,5 18,4 23,9
	3	7,0 19,2 27,1	6,5 20,3 31,0	6,3 20,2 30,7
γ-aminopropylotri-metoksyilan	1	13,0 15,4 9,1	13,6 16,1 13,0	13,5 16,4 14,6
	2	14,1 17,0 17,6	14,8 17,5 20,0	15,0 17,8 21,3
	3	15,7 18,3 23,5	16,2 18,9 25,9	16,4 19,3 27,5
winylotri-(βmetoksy-etoksy)silan	1	9,8 14,9 6,0	9,4 15,3 8,5	9,3 15,5 9,7
	2	8,2 16,6 15,7	7,5 17,0 17,6	7,2 17,3 19,1
	3	6,0 19,1 26,7	5,2 19,5 28,2	5,0 19,8 29,3
tytanian izopropylotri-izostearoilu	1	9,6 17,0 17,6	9,3 17,3 19,1	9,1 17,7 20,9
	2	8,0 18,8 25,5	7,5 19,4 27,8	7,0 20,1 30,3
	3	6,3 21,7 35,5	5,9 22,5 37,8	5,0 23,0 39,1

W tabeli 4. przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych wulkanizatów napel-nionych niektórymi modyfikowanymi i niemodyfikowanymi talkami mikronizowanymi. Modyfikację prowadzono w skali półtechnicznej (wg metody 4.).

Tabela 4. Wpływ związków proadhezyjnych na parametry wytrzymałościowe wulkanizatów talku mikronizowany–kaczuk SBR

(do modyfikacji talku użyto 2 cz. wag. związków proadhezyjnych)

Effect of proadhesion agents on vulcanizate strength parameters

of micronized talc-loaded SBR (for talc modification 2w/v% of proadhesion agents was used)

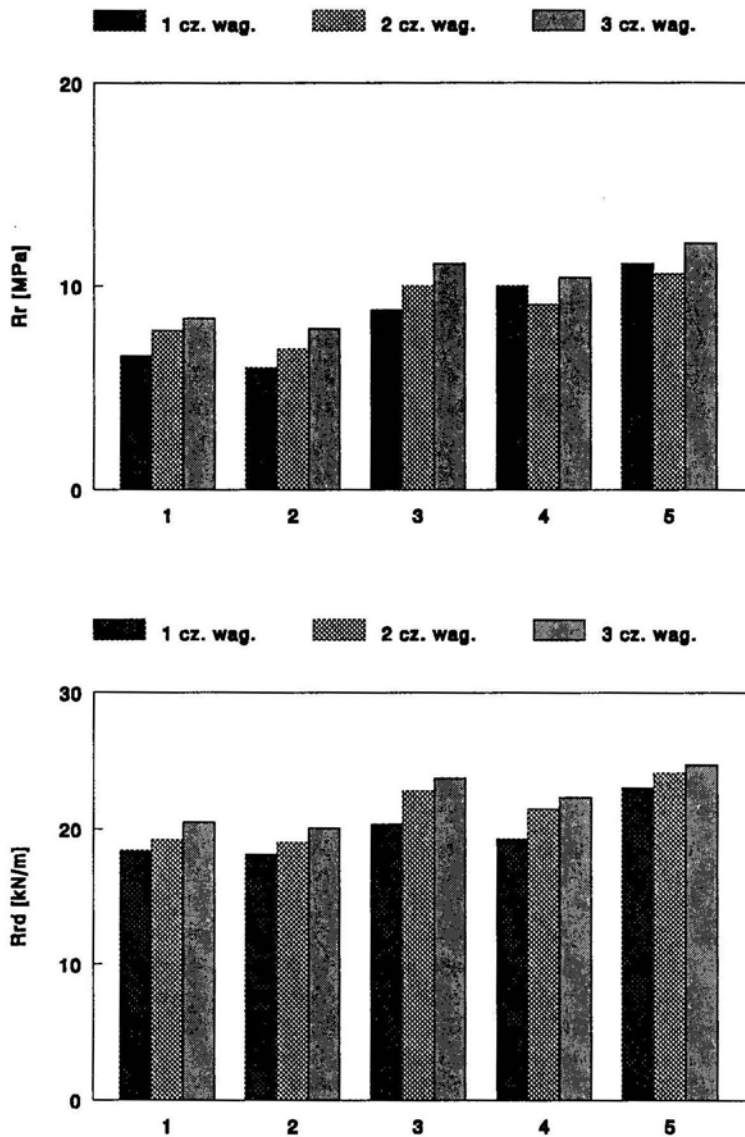
Związek proadhezyjny	Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) MPa	Moduł 300 (M-300) MPa	Wytrzymałość na rozdzieranie (R_{rd}) kN/m	Twardość (H) °Sh
Wulkanizat nienapełniony	0,5	0,6	10,1	30
Wulkanizaty napełnione:				
– bez modyfikatora	5,2	1,5	17,4	64
– chlorek tetrabutylamonowy	7,8	2,0	19,2	65
– glikol polioksyetylenowy	6,9	2,0	19,0	65
– merkaptosilan	10,0	3,0	22,8	65
– aminosilan	9,0	2,6	20,6	65
– winylosilan	9,1	2,6	21,5	65
– tytanian izostearoilu	10,6	3,2	24,1	65

Na rysunku 2 pokazano zależność podstawowych parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów od ilości użytych środków proadhezyjnych do modyfikacji talku.

Jak wynika z zamieszczonych danych (tab. 4 i rys. 2) najlepsze parametry wytrzymałościowe uzyskano dla wulkanizatów zawierających talki modyfikowane merkaptosilanem i tytanianem stearoilu. Zarówno grupy merkaptanowe, jak i grupy stearoilowe odznaczają się dużym powinowactwem chemicznym w stosunku do grup funkcyjnych kauczuku butadienowo-styrenowego wulkanizowanego siarką. W przypadku użycia talków modyfikowanych związkami powierzchniowo czynnymi uzyskano niższe wzmocnienia wulkanizatów. Spowodowane to jest nieobecnością na powierzchni talków modyfikowanych tymi związkami ugrupowań zdolnych do oddziaływań z kauczukiem na drodze konkretnej reakcji chemicznej. Obecność natomiast reszt węglowodorowych na powierzchni wpływa przede wszystkim na wzrost jej hydrofobowości. Wynika stąd, że na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów napełnionych talkami modyfikowanymi związkami powierzchniowo czynnymi oprócz zwilżalności powierzchni talku decydujący wpływ ma obecność zaadsorbowanych na tych powierzchniach grup zdolnych do oddziaływań z grupami funkcyjnymi kauczuku.

PODSUMOWANIE

1. Opracowano optymalną metodę modyfikacji powierzchni talku za pomocą różnych typów związków proadhezyjnych. Według opracowanej metody modyfikację prowadzi się przez zwilżanie powierzchni napełniacza roztworem związku proadhe-



Rys. 2. Zależność parametrów wytrzymałościowych (wytrzymałość na rozciąganie R_r i wytrzymałość na rozdzieranie R_{rd}) wulkanizatów talku modyfikowany-kauczuk SBR od ilości związków proadhezyjnych stosowanych do modyfikacji powierzchni talku (zależności podano dla pięciu związków proadhezyjnych, które użyto w ilości 1–3 cz. wag.)
 1 – chlorek tetrabutylamoniowy, 2 – glikol polioksyetylenowy,
 3 – merkaptosilan, 4 – winylosilan, 5 – tytanian
 Fig. 2. Strength parameters (tensile strength and 300% modulus) of SBR vulcanizates with modified talc as a function of proadhesion agent content

zynego. Do tego celu najlepiej nadaje się mieszarka do modyfikacji w skali półtechnicznej.

2. Silanowe związki proadhezyjne powinny być wprowadzane na powierzchnię talku z roztworu metanol-woda (4:1), tytanianowe związki wiążące z roztworu CCl_4 , natomiast związki powierzchniowo czynne po rozpuszczeniu w wodzie.

3. Wszystkie użyte związki proadhezyjne przyczyniają się do hydrofobizacji powierzchni talku. Podczas modyfikacji talku coraz większą ilością związków proadhezyjnych stopniowo wzrasta ich adsorpcja na powierzchni (wskazują na to zwiększające się wartości stopni hydrofobizacji powierzchni modyfikowanych talków).

4. Najwyższe wzmocnienia wulkanizatów SBR uzyskano po ich napełnianiu talkami modyfikowanymi merkaptosilanem oraz tytanianem izostearoilu. Oba zastosowane związki proadhezyjne nie tylko powodują wzrost stopnia hydrofobowości powierzchni talku, ale przede wszystkim przyczyniają się do pokrycia tej powierzchni funkcyjnymi grupami merkaptanowymi i izosteroilowymi. W efekcie oddziaływań tych grup funkcyjnych z polimerem poprawie ulegają właściwości mechaniczne gumy.

LITERATURA

- CZUJKO A.A., CZUJKO J.A. (1967), *Synteza i fizykochemia polimerów*, Kijów, Naukowa Dumka, (w jęz. rosyjskim).
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- KRYSZTAFKIEWICZ A. (1989), *Czynniki wiążące w układzie napełniacz-polimer*, Chemia Stosowana, 33, s.61.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., DOMKA L., WIECZOREK W., (1985), *The modified talcs as semiactive fillers of rubbers*, Colloid Polymer Science, 263, s. 804.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B., MAIK M., (1993), *Utylizacja krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, s. 163.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B., MAIK M., (1994), *Wpływ modyfikacji powierzchni na właściwości fizykochemiczne krzemionki strącanej*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 28, s. 117.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M., RAGER B. (1995), *Modyfikowane odpadowe pyły cementowe – napełniacze mieszanek gumowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 29, s. 169.
- LIPATOW J.S. (1967), *Fizykochemia napełnionych polimerów*, Kijów, Naukowa Dumka (w jęz. rosyjskim).
- MITTAL K.L. (1992), *Silanes and other coupling agents*, Utrecht, Wyd. VSP.
- WILSON A.D., CRISP S. (1977), *Organolithic macromolecular materials*, London, Applied Science Publishers Ltd.
- ZIELENKIEWICZ W., KUREK T. (1866), *Oznaczanie ciepła zwilżania powierzchni proszkowych*, Przemysł Chemiczny, 45, s. 247.
- ŻARCZYŃSKI A., DMOWSKA A. (1970), *Napełniacze mieszanek gumowych*, Warszawa, WNT.

Krysztafkiewicz A., Rager B., Wieczorek W. (1996), Surface modification methods for mineral fillers used in plastics, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 107–117 (Polish text)

We present four modification methods for previously micronized Korean talcs ($0,8 \mu\text{m}$) using surfactants, silane and titanate coupling agents. The modifications provide an increase of activity of talc towards elastomers. After the modifications, the wettability of talc in water and benzene was measured by a calorimetric technique. A correlation between the heat of immersion and the coverage of the talc surface has been determined. The effect of the type of the modifier used and its amount on the strength of the Ker 1500 butadiene-styrene rubber vulcanizates was also investigated.

Ludwik DOMKA *

OTRZYMYWANIE SYNTETYCZNEGO WĘGLANU WAPNIA Z KREDY KALCYNOWANEJ ZE ZŁOŻA KORNICA

Zbadano możliwość zastosowania kredy naturalnej ze złoża Kornica jako surowca do otrzymywania tlenku wapnia. Z uzyskanego, w wyniku hydratacji CaO, wodorotlenku wapnia strącano gazowym CO₂ wysokozdyspergowany węglan wapnia. Ustalono optymalną temperaturę strącania oraz zastosowano pole magnetyczne i ultradźwiękowe w celu uzyskania bardzo rozdrobnionego węglanu wapnia. Jakość uzyskanych cząstek węglanu wapnia (m.in. rodzaj odmiany krystalograficznej i stopień dyspersji) sprawdzano metodą mikroskopii elektronowej.

WSTĘP

Mimo bogatych zasobów kredy naturalnej i wapieni, syntetyczny węglan wapnia jest poszukiwanym produktem przez wielu użytkowników. Węglan taki musi spełniać specyficzne wymagania. Chodzi tu m.in. o wysoki stopień rozdrobnienia, niską gęstość nasypową, rozwinięcie powierzchni zewnętrznej, aktywność powierzchniową, określoną strukturę krystalograficzną itp.

Podstawowym problemem wymagającym rozwiązania jest dobranie optymalnych parametrów strącania CaCO₃, zapewniających uzyskanie założonych właściwości. Powszechnie uważa się, że duży wpływ na jakość produktu ma dobór surowca, z którego wytrąca się metodą karbonizacji gazowym CO₂ węglan wapnia. Z danych literaturowych można wnioskować (Domka 1979, 1995, Trypuć 1990, Sekutowski 1992), że otrzymywanie na drodze syntezy chemicznej węglanu wapnia o jakości, której żąda przemysł mimo pozornej prostoty technologicznej, nie należy do łatwych. Kredy naturalne poddaje się kalcynacji, a z uzyskanego tlenku wapnia, po hydratacji i następnie karbonizacji gazowym CO₂, otrzymuje się węglan wapnia. W zależności od procesu strącania węglanu wapnia tworzą się koloidalne, żelopodobne osady CaCO₃, które stopniowo przekształcają się w osady krystaliczne, zbudowane z ziaren różnych odmian krystalograficznych CaCO₃, tj. kalcytu, aragonitu lub waterytu. O tym, jaki osad będzie krystalizował decydują warunki strącania (Domka 1979).

* Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań, ul. Grunwaldzka 6.

W drugiej fazie procesu, tj. w fazie wzrostu kryształów CaCO_3 , przebiegającej podczas pozostawiania osadu w cieczy macierzystej, zachodzić może zarówno dalszy przyrost ilości i wielkości ziaren danej odmiany, jak i przetwarzanie się kryształów niestabilnego waterytu w odmiany termodynamicznie stabilne, tj. kalcyt i aragonit.

Celem podjętych badań było ustalenie parametrów karbonizacji wodorotlenku wapnia (z kalcynacji kredy kornickiej i w wyniku hydratacji tlenku wapnia) prowadzące do otrzymywania węglanu o strukturze kalcytu. Tą formą krystalograficzną zainteresowany jest odbiorca stosujący syntetyczny węglan wapnia jako napelniaacz plasto- i elastomerów. Efekty zmian parametrów procesu strącania węglanu wapnia śledzono metodą analizy mikroskopowo-elektronowej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały. Strącony węglan wapnia otrzymywano z kredy naturalnej pochodzącej ze złoża Kornica, znajdującego się w województwie białopodlaskim w gminie Kornica. Skład chemiczny używanej kredy był następujący: CaCO_3 – 93,60%; części nierozpuszczalne (NR) – 3,65%; Fe – 0,037%; Cu – 0,013%; Mn – 0,013%; CaO – 0,112%; H_2O – 0,20%; ciężar właściwy wynosił $2,68 \text{ g/cm}^3$, powierzchnia właściwa $16,2 \text{ m}^2/\text{g}$; ciężar nasypowy $0,480 \text{ g/cm}^3$ (Domka 1994).

Opis badań. Podczas strącania osadów węglanu wapnia stosowano metodę saturacyjną (Domka 1979). Materiał wyjściowy (kreda Kornica) przeznaczony do otrzymywania węglanu wapnia poddawano każdorazowo wypalaniu w piecu w temperaturze $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 3 h (Domka 1993). Procesowi rozkładu kredy towarzyszyło również wypalanie zanieczyszczeń organicznych oraz mineralnych. Otrzymany po wyprażeniu tlenek wapnia, w celu ujednoczenia uziarnienia, przesiewano przez sito $63 \text{ }\mu\text{m}$. Użytkany tlenek wapnia z rozkładu kredy oraz CaO ch.cz. poddawano procesowi gaszenia, otrzymując zawiesinę wodorotlenku wapnia. Podczas saturacji roztworu Ca(OH)_2 zwrócono uwagę na takie parametry, jak: stężenie roztworu, temperaturę procesu, szybkość saturacji i mieszania oraz inne. Założeniem pracy było otrzymanie cząstek węglanu wapnia o rozdrobnieniu poniżej $1 \text{ }\mu\text{m}$. Saturację prowadzono w zakresie temperatur od $10\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$, zapewniając ciągłe odprowadzanie ciepła egzotermicznej reakcji. Proces prowadzono w odpowiednio przygotowanym termostacie. Dwutlenek węgla dozowano z szybkością $10 \text{ dm}^3/(\text{min}\cdot\text{dm}^3)$ mieszaniny reakcyjnej. Szybkość przepływu gazowego CO_2 mierzono za pomocą przepływomierza. Optymalny czas procesu saturacji wynosił około 60 min. Otrzymany osad węglanu wapnia pozostawiano na okres około 1 h, a następnie dekantowano i odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawiesinę węglanu wapnia po strąceniu suszono bezpośrednio w suszarce rozpyłowej produkcji Niro Atomizer (Dania) typu Minor 53. Wysuszony węglan wapnia rozdrabniano w młynie udarowym typu 02 firmy Fritseh (Niemcy) i przesiewano. Ponadto wykonano próby strącania CaCO_3 w obecności pola magnetycznego

i pola ultradźwiękowego. Zastosowano stałe pole magnetyczne o natężeniu $H = 13$ kOe oraz pole ultradźwięków o częstotliwości 800 kHz. Obserwowano wpływ tych pól na wielkość, kształt i budowę cząstek CaCO_3 (Domka 1995).

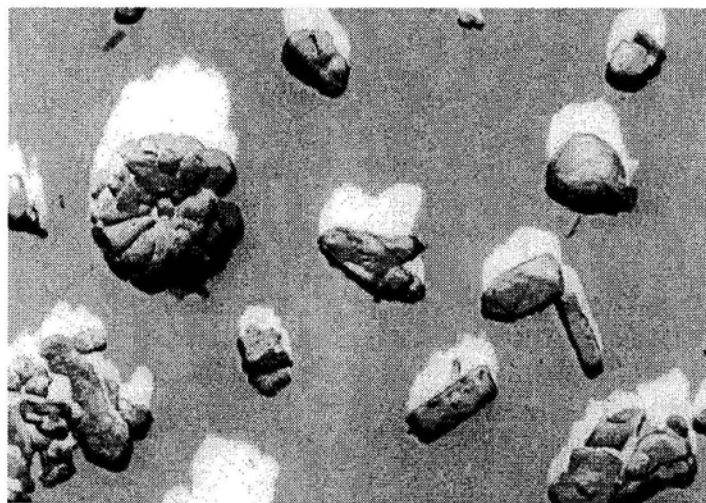
Morfologię i dyspersję cząstek strącanego CaCO_3 określano metodą mikroskopowo-elektronową. Zastosowano pośrednią metodę replik jednostopniowych (Krysztafkiewicz 1981). Obserwacji preparatów dokonano w mikroskopie prześwietleniowym JEM-7A (produkcji japońskiej).

Ogółem przebadano 7 próbek otrzymanych w zależności od warunków procesu strącania.

Strukturę krystaliczną poszczególnych preparatów oznaczano metodą dyfrakto-metryczną (Przybora 1957). Dyfraktogramy wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego TUR-M-01 przy promieniowaniu $\text{Cu K}\alpha$ z filtrem Ni przy napięciu 30 kV i natężeniu 16 mA.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W części doświadczalnej podano podstawowe właściwości fizykochemiczne kredy kornickiej – surowca wyjściowego do otrzymywania strącanego węgla wapnia. Na rysunku 1 przedstawiono fotografie mikroskopowe wyjściowej kredy kornickiej. Dokładną charakterystykę mikroskopową strączanych CaCO_3 podano w tabeli 1.

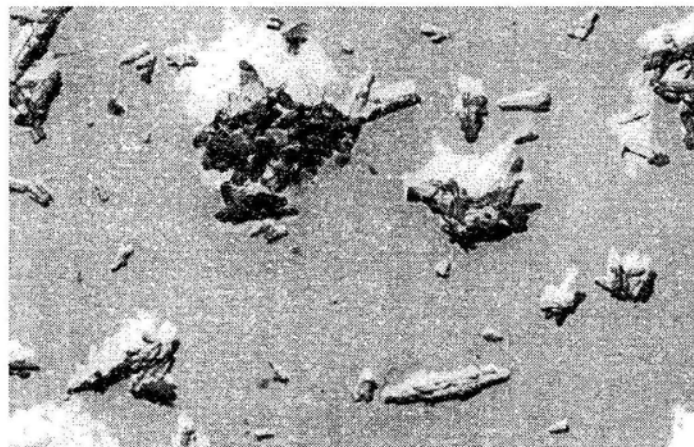


Rys. 1. Mikrofotografia elektronowa kredy kornickiej. Pow. 25 000 razy
Fig. 1. Microphotograph of chalk from Kornica. Magn. 25 000x

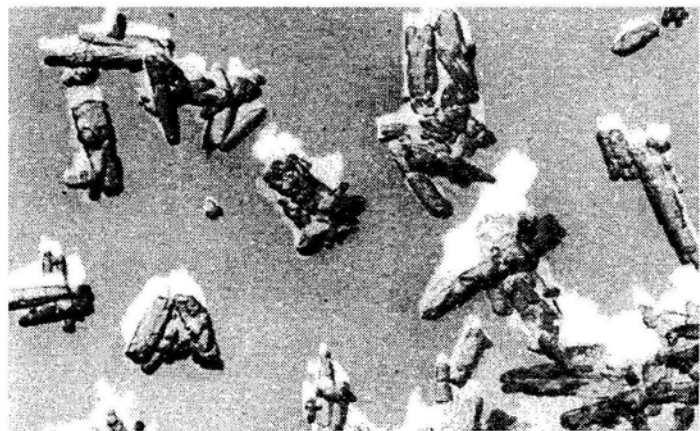
Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia mikroskopowo-elektronowe strączanych CaCO_3 otrzymanych w różnych warunkach. Technika mikroskopowa skutecznie pomagała



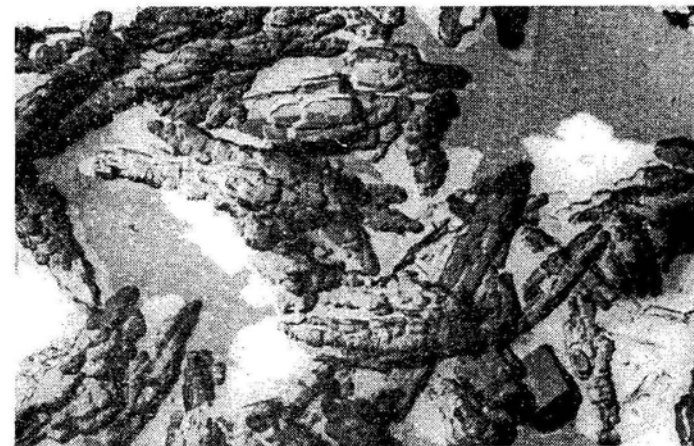
a



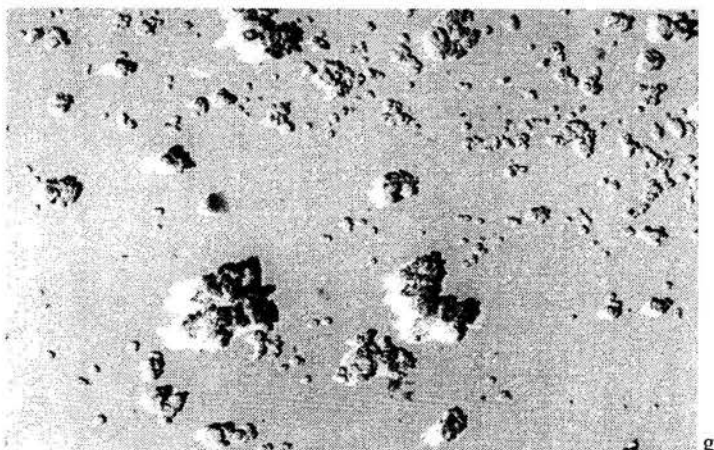
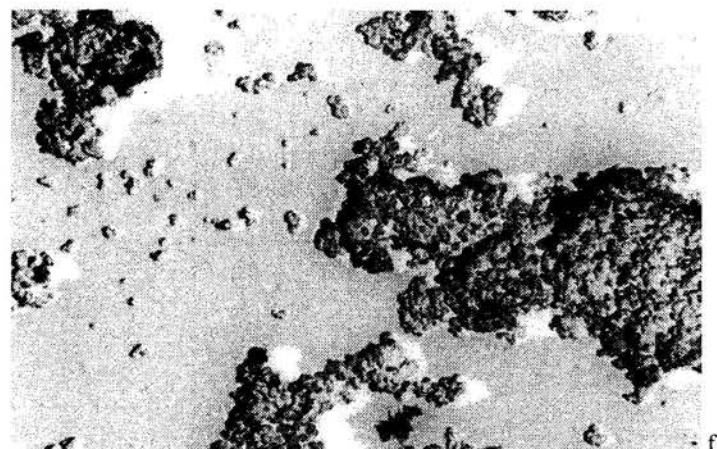
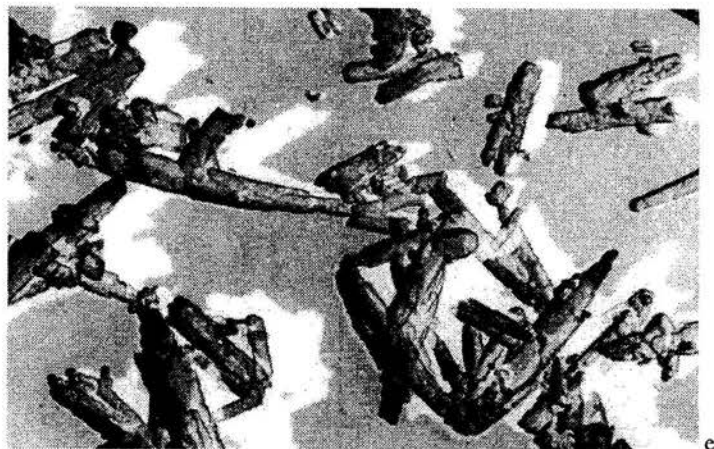
b



c



d



Rys. 2. Mikrofotografia elektronowa strączanych węglanów wapnia. Pow. 25000x; a) węglan wapnia otrzymany z CaO ch.cz. w temp. 10 °C, b) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 10°C, c) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 30°C, d) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 50°C, e) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 70°C, f) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 10°C w obecności pola magnetycznego, g) węglan wapnia otrzymany z kredy kornickiej w temp. 10°C w obecności pola ultradźwiękowego

w badaniu podstawowych właściwości materiałów, a więc na przykład składu mineralnego oraz różnych szczegółów budowy: porowatości, wielkości ziaren, jednorodności itp. Wszystkie otrzymane próbki syntetycznego CaCO_3 odznaczają się strukturą krystalograficzną – kalcytową.

Tabela 1. Interpretacja fotografii mikroskopowo-elektronowych strączanych węglanów wapnia
Table 1. Interpretation of photographs of calcium carbonate precipitate taken using electron microscope

Rodzaj preparatu (warunki strącania)	Rodzaj dyspersji	Aglomeracja	Formy cząstek dominujących	Rodzaj powierzchni	Wielkość średnia cząstek, μm
CaCO_3 otrzymany z CaO ch.cz.					
Temperatura 10 °C	polidispersyjny	średnia	wysmukłe pryzmaty, płytkowate ostre romboedry	średnio rozwinięta	0,2–1,5
CaCO_3 otrzymany z kredy kornickiej					
Temperatura 10 °C	polidispersyjny	średnia	jw.	średnio rozwinięta	0,2–1,8
Temperatura 30 °C	jw.	mała	jw.	Słabo rozwinięta	0,5–4,0
Temperatura 50 °C	jw.	jw.	jw.	jw.	2,0–4,5
Temperatura 70 °C	jw.	średnia	jw.	jw.	0,7–5,0
Temperatura 10 °C, pole magnetyczne	monodispersyjny, wielościenny	duża	cząstki zbliżone do kulistych, skupienia włókniste	gładka i rozwinięta	0,1–0,2
Temperatura 10 °C, pole ultradźwięków	jw.	jw.	jw.	jw.	jw.

Na poszczególnych zdjęciach mikroskopowo-elektronowych uwypuklono zasadnicze różnice w morfologii i wielkości cząstek strącanego CaCO_3 . Syntetyczny węgiel wapnia, otrzymany na bazie CaO ch.cz. w temperaturze 10 °C, charakteryzuje się polidispersyjnością oraz wielkością cząstek rzędu 0,2–1,5 μm . Bardzo zbliżone wartości wielkości cząstek ma strączony węgiel wapnia z kredy kornickiej, jest również polidispersyjny. Węgla syntetyzowane w wyższych temperaturach od 30 °C do

70 °C charakteryzują się znacznie większą średnicą uzyskanych cząstek, nawet powyżej 5 µm, są również polidispersyjne. Wyraźnie korzystny wpływ na wielkość cząstek, jak i na dyspersję ma zastosowanie w procesie strącania pola magnetycznego i pola ultradźwięków. W obu przypadkach strącania uzyskuje się cząstki monodispersyjne (rys. 2) oraz wielkość cząstek w zakresie od 0,1 do 0,2µm.

3. PODSUMOWANIE

1. Wykazano, że rodzaj wyjściowego CaO używanego do strącania CaCO₃ nie ma istotnego wpływu na strukturę i wielkość cząstek otrzymanych materiałów proszkowych. Można więc używać w tym celu CaO pochodzący z kred naturalnych.

2. Prowadząc strącanie w temperaturze 10 °C otrzymuje się polidispersyjne cząstki CaCO₃ o średnicy 0,2–1,8 µm. Cząstki te jednak pod wpływem niewielkich sił ścinających można rozdrobnić do form monodispersyjnych (np. przez ucieranie w moździerzu).

3. Stwierdzono ewidentny wpływ pola magnetycznego i ultradźwiękowego na monodispersję, a przede wszystkim na wielkość cząstek (wynoszącą około 0,15 µm) otrzymanych w procesie strącania.

LITERATURA

- DOMKA L. (1979), *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne węgla wapniowego strącanego*, Poznań, Wyd. Nauk. UAM.
- DOMKA L. (1993), *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, *Colloid Polym. Sci.*, 271, s. 1091.
- DOMKA L. (1994), *Modyfikowana kreda naturalna ze złoża Kornica jako napelniacz elastomerów*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, s. 187.
- DOMKA L. (1995), *Wpływ ultradźwięków i pola magnetycznego na właściwości fizykochemiczne strącanego węgla wapnia*, *Prace Nauk. Inst. Techn. Nieorg. i Nawozów Miner. Politechniki Wrocławskiej*, 42, s. 139.
- DOMKA L. (1995), *Wpływ parametrów strącania na właściwości fizykochemiczne węgla wapnia otrzymanego z kredy naturalnej*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, s. 109.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., WIECZOREK W., DOMKA L. (1981), *Zastosowanie mikroskopii elektronowej w badaniach napelniaczy*, *Polimery*, 26, s. 175.
- PRZYBORA E. (1957), *Rentgenostrukturalne metody identyfikacji mineralów i skał*, Warszawa, Wyd. Geolog.
- SEKUTOWSKI D. (1992), *Plastic Additives and Modifiers Handbook* (red. Edenbaum J.), Nowy Jork, van Nostrand Reinhold, s. 503.
- TRYPUĆ M., BUCZKOWSKI R. (1990), *Badania nad otrzymywaniem węgla wapniowego z płynu podestylacyjnego i wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego*, *Przemysł Chemiczny*, 69, s. 131.

Domka L. (1996), Preparation of synthetic calcium carbonate using calcinated chalk from the Kornica, *Physicochemical Problems of Mineral processing*, 30, 119–126 (Polish text).

The possibility of processing of natural chalk from the Kornica deposit to obtain calcium carbonate was examined. From calcium hydroxide obtained through CaO hydration, high

-dispersed calcium carbonate was precipitated. Natural chalk calcined to CaO was hydrated to calcium hydroxide and high-dispersed calcium carbonate was then precipitated with CO₂.

The optimum temperature of precipitation was established. Very fine calcium carbonate was obtained when magnetic and ultrasonic field was employed. The quality of resultant calcium carbonate molecules (i.e., the type of crystallographic form and the degree of dispersion) was evaluated by means of an electron microscope.

Andrzej JAROSIŃSKI*, Wojciech NATANEK*

WPLYW TEMPERATURY I CZASU SPIEKANIA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE PRODUKTÓW OTRZYMANÝCH Z ODPADOWEGO FLUORKU WAPNIA

Określono wpływ temperatury i czasu spiekania na własności mechaniczne produktów spiekania otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia. Otrzymane produkty – syntetyczny fluoryt – ma porównywalne wytrzymałości mechaniczne z fluorytem naturalnym i może być zastosowany w przemyśle metalurgicznym. Maksymalna temperatura spiekania wynosi 700 °C. W wyższych temperaturach zaobserwowano zmianę składu fazowego badanych materiałów jak i też zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej otrzymanych produktów spiekania.

WSTĘP

Produkcja fosforanu trójwapniowego metodą termicznego odfluorowania mieszaniny apatytu, sody i kwasu fosforowego cechuje się zarówno wysoką energochłonnością jak też uciążliwością dla środowiska naturalnego. Uciążliwość ta jest spowodowana emisją fluoru bądź powstawaniem szlamu fluorku wapnia. Fosforan paszowy powyższą metodą wytwarzano w Krakowskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka”, w których zostało nagromadzone około 200 tys. Mg odpadowego fluorku wapnia. W ostatnich pięciu latach częściowo zagospodarowuje się powyższy szlam w przemyśle cementowym. Podjęto także próby jego wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych (Gollinger i in. 1994, Skrzypek i in. 1991).

Odpadowy fluorek wapnia po obróbce termicznej, mającej zasadniczo na celu usunięcie wilgoci, znalazł zastosowanie w hutach „Bobrek” i „Łabędy” jako substytut fluorytu naturalnego, spełniającego rolę topnika w procesach metalurgicznych. Jednakże dalsze jego wykorzystanie w tej gałęzi przemysłu jest związane z przeprowadzeniem dodatkowych operacji brykietowania lub granulowania, ponieważ do przeróbki hutniczej nadaje się tylko materiał zbrylony o odpowiedniej wytrzymałości. Prace doświadczalne (Jarosiński i in. 1991, 1996, Kowalski i in. 1995) wskazują na możliwość otrzymania fluorytu syntetycznego ze szlamu fluorku wapnia na drodze jego obróbki termicznej. Ze wstępnych prób wynika, że wytrzymałość mechaniczna

* Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

brykietów zależy w istotny sposób od temperatury procesu. Celowe zatem staje się podjęcie badań nad określeniem wpływu warunków spiekania na wytrzymałość mechaniczną na ściskanie produktów – fluorytu syntetycznego – otrzymanych ze szlamu fluorku wapnia.

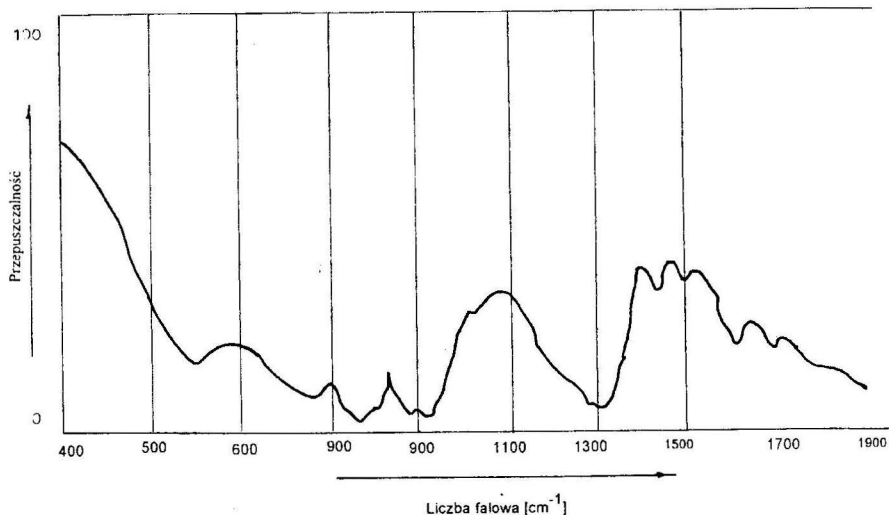
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka materiału

Szlam fluorku wapnia pobierano z Krakowskich Zakładów Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka”. Skład chemiczny szlamu stosowanego w badaniach był następujący (% wag.): wilgotność ~40%, pozostałe składniki w odniesieniu do suchej masy – CaF_2 – 75–85%, CaCO_3 – 10–15%, fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 – 3–7%, zawartość sodu w przeliczeniu na Na_2O – 2–4%.

Szlamy suszono w warunkach powietrzno-suchych, a uziarnienie materiału było następujące: frakcja powyżej 10 mm około 50%, natomiast frakcji poniżej 0,06 mm było około 20%.

Analiza rentgenograficzna wykazała obecność w badanych materiałach fluorku wapnia jako fazy podstawowej o odległościach międzypłaszczyznowych d – 0,314; 0,198; 0,164 nm. Podrzednie występuje również węglan wapnia.



Rys. 1. Widmo podczerwone odpadowego fluorku wapnia
Fig. 1. IR spectrum of calcium fluoride waste

Wykonano także badania spektrofotometryczne w podczerwieni, które pozwoliły na zidentyfikowanie takich faz, jak: fosforan wapnia, węglan wapnia i siarczan wap-

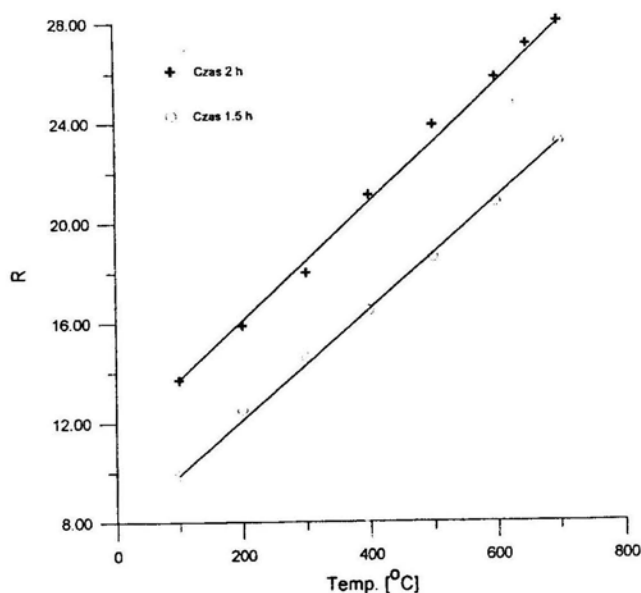
nia. Przykład otrzymanych widm zilustrowano na rysunku 1. Pasma absorpcji 570 i 1090 cm^{-1} świadczą o obecności fosforanu wapnia, natomiast pasma 880 , 1050 i 1400 cm^{-1} są charakterystyczne dla węgla wapnia. Drgania w podczerwieni z maksimum pochłaniania 600 i 1100 cm^{-1} wskazują na obecność siarczanu wapnia.

Metodyka badań

We wstępnych próbach (Jarosiński i in. 1991) określono na drodze eksperymentalnej minimalną ilość wody niezbędą do formowania materiału w postaci walców. Wynosiła ona 15% w stosunku do suchej masy odpadowego fluorku wapnia. Przygotowaną masę formowano w postaci walców o średnicy 2 cm i wysokości 2 cm , stosując nacisk formowania $0,2\text{ MPa}$. Nacisk ten zezwalał na otrzymanie walców, które nie rozwarstwiały się, ani nie były zbyt kruche. Następnie walce suszono w suszarce w temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$, a potem spiekano je w piecu sytytowym w temperaturze od 200 do $900\text{ }^\circ\text{C}$ przez okres $1,5$ i 2 godzin. Po ostudzeniu próbek do temperatury otoczenia określano ich wytrzymałość mechaniczną na ściskanie. Średnią wytrzymałość na ściskanie obliczano z co najmniej 5 pomiarów.

WYNIKI POMIARÓW I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie (rys. 2) oraz w tabeli 1. Z przedstawionych danych wynika, że zarówno ze wzrostem temperatury, jak i czasu spieka-

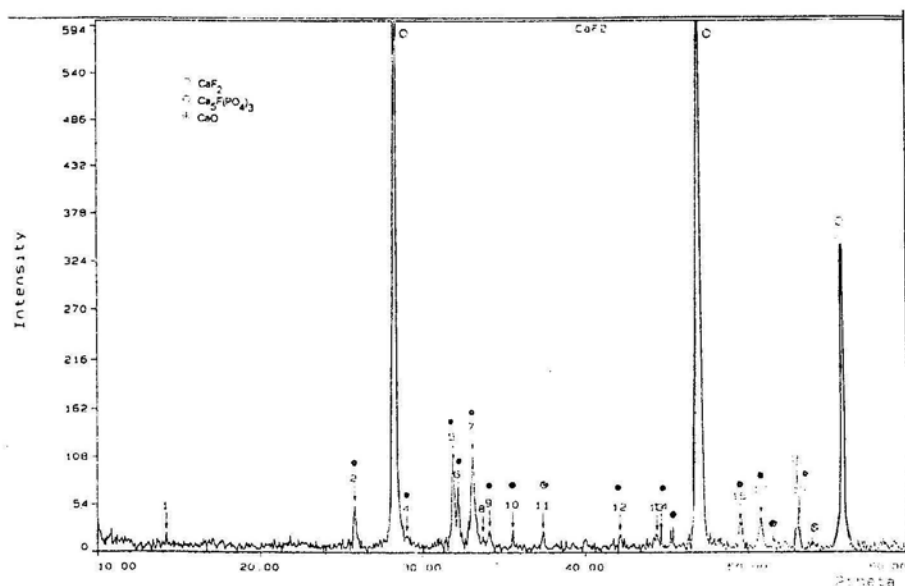


Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie otrzymanych produktów od temperatury spiekania

Fig. 2. Dependence of the compressive strength of the products obtained on the sintering temperature

nia odpadowego materiału wytrzymałość na ściskanie rośnie do temperatury 700 °C. Produkty spiekania otrzymane w temperaturach 800 i 900 °C charakteryzują się niższą wytrzymałością, porównywalną z wytrzymałością uzyskaną dla produktów wygrzewanych w temperaturze 100 °C (tab. 1).

W produktach uzyskanych w temperaturze 800 i 900 °C zaobserwowano na całej powierzchni próbek pęknięcia i rysy. Im wyższy był udział węglanu wapnia w materiale wyjściowym, tym stopień deformacji próbek był większy, a wytrzymałość na ściskania niższa. Analiza fazowa powyższych produktów potwierdziła w próbce otrzymanej w 900 °C całkowity zanik fazy CaCO_3 i pojawienie się fazy CaO . Równocześnie powstała faza apatytowa $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (rys. 3). Potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń jest wyższy stopień dyspersji wartości wytrzymałości dla próbek spiekanych w temperaturze 800 i 900 °C.



Rys. 3. Dyfraktogram produktu spiekania (900 °C, 2 h)
X-ray diffraction diagram for the sintering product (900 °C, 2 h)

Zależność wytrzymałości na ściskanie produktów spiekania próbek z fluorku wapnia od temperatury spiekania w zakresie 100–700 °C skorelowano zależnością liniową:

$$R_{C2} = 0,0245 t + 11,124$$

$$R_{C1,5} = 0,02161 t + 7,943$$

gdzie:

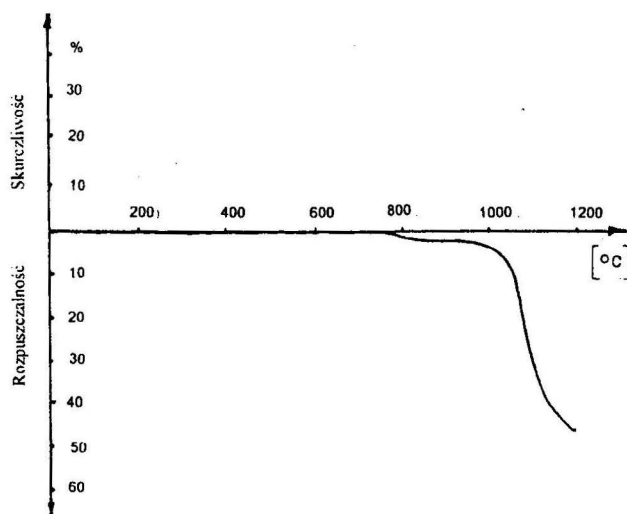
R_{C2} i $R_{C1,5}$ – wytrzymałość dla próbek wygrzewanych przez okres 2 i 1,5 h.

Prosta regresji wykazuje dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi. Świadczą o tym współczynniki korelacji liniowej, które przyjmują wartość bliską jedności $r_1 = 0,997$, $r_2 = 0,998$.

Tabela 1. Wytrzymałość mechaniczna produktów spiekania odpadowego fluorku wapnia (czas spiekania 2 h)

Strength of sintering products obtained from calcium fluoride waste (time of sintering 2 h)

Lp.	Temperatura spiekania, °C	Średnia wytrzymałość na ściskanie, MPa	Współczynnik zmienności, %
1	100	13,7	1,19
2	200	15,9	5,73
3	300	18,0	6,0
4	400	21,1	4,67
5	500	23,9	3,98
6	600	25,8	4,19
7	650	27,1	6,38
8	700	28,0	6,10
9	800	14,3	13,58
10	900	13,1	16,08



Rys. 4. Skurczliwość odpadowego fluorku wapnia w zakresie temperatur 20–1200 °C
Shrinkage of calcium fluoride waste in the temperature range of 20–1200 °C

W kolejnej serii pomiarów wykonano badania mające określić zachowania się odpadowego fluorku wapnia w podwyższonej temperaturze. Przeprowadzono je za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego, firmy Leitz, a polegały na obserwacji

i rejestracji fotograficznej zmian wymiarów i kształtu próbek wywołanych zmianami fizykochemicznymi zachodzącymi w procesie wypalania. Z różnic planimetrycznych powierzchni próbek wyliczono skurczliwość. Zależność skurczliwości od temperatury przedstawiono na rys. 4.

Z obserwacji mikroskopowych w warunkach termicznej obróbki odpadowego fluorku wapnia wynika, że w zakresie temperatur 750–1000 °C skurczliwość wynosi około 3%. W temperaturze około 850 °C obserwuje się spiekanie próbek w wyniku zachodzących przemian fizykochemicznych pomiędzy poszczególnymi cząstkami substancji wchodzących w skład próbek. Powyżej temperatury 1000 °C zaczyna się mięknięcie próbek.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przemianom chemicznym i fazowym, jakie kolejno zachodzą w czasie ogrzewania odpadowego fluorku wapnia, towarzyszą zmiany własności fizycznych materiału. Walce wygrzewane do temperatury 700 °C wykazują wzrost wytrzymałości na ściskanie. Wygrzewanie walców w temperaturach powyżej 800 °C przyczynia się do obniżenia wytrzymałości próbek i jest wynikiem reakcji dysocjacji termicznej węglanu wapnia oraz reakcji między fazami stałymi, co prowadzi do wstępnego spiekania materiału.

W zakresie temperatur 750–1000 °C skurczliwość wynosi około 3%. W miarę dalszego podwyższania temperatury następuje mięknięcie próbek.

Wraz ze wzrostem czasu wygrzewania następuje wzrost wytrzymałości walców. Optymalne wydaje się być brykietowanie w temperaturze >500 °C przez 2 godziny. W przypadku wygrzewania walców przez 1,5 godziny wytrzymałość taką uzyskuje się w temperaturze 700 °C. Wartości wytrzymałościowe na ściskanie brykietów otrzymanych z odpadowego fluorku wapnia odpowiadają wytrzymałości fluorytu naturalnego.

Wyniki te wskazują, że syntetyczny fluoryt otrzymany z odpadowego fluorku wapnia metodą spiekania, może być wykorzystany w przemyśle metalurgicznym. Wymaga to jednak wstępnego wysuszenia szlamów fluorku wapnia w warunkach powietrzno-suchych a następnie jego brykietowania. Brykiety należy poddać obróbce termicznej.

Warunki spiekania w zasadniczy sposób rzutują na wytrzymałość produktów spiekania. Istotną rolę odgrywają czas i temperatura spiekania brykietów.

LITERATURA

- GOLLINGER H., KOWALSKI Z., WZOREK Z. (1994), *Wykorzystanie fluorku wapniowego do produkcji materiałów budowlanych*, Arch. Ochr. Środ., 3–4, 423.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W., KOWALSKA B. (1991), *Badania fizykochemiczne odpadowego fluorku wapnia*, Prace własne, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej PK Kraków, (praca niepublikowana).

- JAROSIŃSKI A., NATANEK W. (1996), *Ocena właściwości fizykochemicznych odpadowego fluorku wapnia w aspekcie jego zagospodarowania* (materiał w przygotowaniu na III Krakowską Konferencję Naukowo-Techniczną).
- KOWALSKI Z., PIWOWARSKI M., PASZEK A., WZOREK Z. (1995), *Wytwarzanie fluorytu syntetycznego ze szlamów fluorku wapniowego*, *Chemik* 7–8, 215.
- SKRZYPEK J., ANDRZEJCZAK T., WESOŁOWSKI J., KWIATKOWSKI M. (1991), *Badania nad wykorzystaniem fluorku wapnia jako materiału budowlanego*, cz. I, Opracowanie Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa (praca niepublikowana).

Jarosiński A., Natanek W. (1996), Effect of temperature and time of sintering on the mechanical properties of products obtained from calcium fluoride waste, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 127–133 (Polish text).

This study has been conducted in order to determine the influence of temperature and time on the mechanical properties of sintering products obtained from calcium fluoride waste. The obtained product – synthetic fluoride – has comparable mechanical strength with that of natural fluoride and may be used in metallurgical industry. The maximum temperature of sintering is 700 °C. At higher temperatures a change of the phase composition of tested materials as well as a decrease of the mechanical strength of the obtained sintering products were observed.

M.H. KHEDR*, M.H. ABDEL-KHALIK**

STUDY ON USING DOLOMITE INSTEAD OF LIMESTONE AS FLUXING MATERIAL DURING SINTERING PROCESS AND ITS EFFECT ON THE REDUCTION AND MECHANISMS

The main flux added to iron ore sinters and iron ore pellets are limestone and dolomite which are considered the source of fluxing oxides. In this investigation iron ore sinter having basicities of 0.7 and 2.1 were prepared. At each basicity two samples were prepared with either 100% limestone or 100% dolomite as fluxing material. Samples were reduced to completion in H₂ atmosphere at the temperature range from 1075 K to 1275 K. The results showed that sinter containing limestone has higher rate of reduction than that containing dolomite. Activation energy calculations together with the application of gas–solid reaction models were used to elucidate the mechanism of reduction.

INTRODUCTION

In the past decade, the annual world wide production of sinter has ranged from 530 to 586 Mt (Dawson 1993). Although alternative iron making processes are emerging, they are not expected to impact significantly the blast furnace production in the next decade and possibly beyond (Dawson 1993). In the sintering process, the temperature of a micropelletized sinter mix is raised to achieve partial fusion and produce some molten material which, on cooling, crystallizes or solidifies into mineral phases that bond the structure together. The properties of the iron ore sinter are controlled by the composition and distribution of these mineral phases. Three types of phases, i.e. oxides of iron, calcium ferrites and silicates in crystalline and glassy forms, are the major constituents of iron ore sinters. In iron-making processes, great efforts have been made to develop high basic sinter and self fluxing pellets which improve reducibility and strength to resist degradation during reduction process. The main flux added to iron ore sinter or pellets are limestone, dolomite and olivine which are considered the source of fluxing oxides such as CaO and MgO. The influence of these oxides on the rate of reduction of iron oxide was previously investigated (Shehata and Ezz 1973). It was ob-

*Ironmaking Lab. Extractive Met. Dept., Central Metallurgical Research and Development Institute (CMRDI), P.O. Box: 87 Helwan, Cairo–Egypt.

** Agglomeration Lab. Ore Dressing Dept., Central Metallurgical Research and Development Institute (CMRDI), P.O. Box: 87 Helwan, Cairo–Egypt

served that the presence of CaO promotes the reduction of Fe_2O_3 up to certain concentration and above which the rate decreased. The promotion effect was attributed to the increase in the porosity of CaO- Fe_2O_3 compacts while the retardation effect resulted from the formation of ferrite phase. The influence of lime addition to iron ore in the sintering process has shown that CaO greatly enhanced the rate of reduction of ores (Khalafalla and Weston 1967; Volkhenstein 1948).

EXPERIMENTAL

Raw Material

Baharia iron ore, limestone, dolomite and coke breeze were used in this investigation. The chemical analyses of these raw materials are given in tables 1 and 2.

Table 1. Chemical analysis of iron oxide

Composition	%	Composition	%
Fe total	52.76	Na_2O	0.326
SiO_2	7.58	K_2O	0.154
Al_2O_3	1.97	Cl	0.4
CaO	0.51	BaO	1.3
MgO	1.46	Zn	0.08
MnO_2	3.42	S	0.65
P_2O_5	0.39		

Table 2. Chemical analysis of dolomite, limestone and coke breeze

Element	Dolomite	Limestone	Coke breeze
Fe total	-	-	2.24
SiO_2	0.78	1.4	4.55
CaO	32.67	53.21	0.73
MgO	19.53	0.24	0.082
Al_2O_3	0.58	0.76	2.2

Sintering

Sintering experiments were carried out in down draft sinter pot of 6 kg capacity. Air flow was provided by two fans in series capable of producing suction pressure equal to 1200 mm to water gauge which equal 11.76 kPa. The upper layer of the sinter charge was ignited for 2 min. with a gas flame at 1523 K. The temperature of the

charge reached 1573 K by the action of 6% coke breeze. The produced sinter was screened with a 7 mm sieve. The + 7 mm sinter was dropped 4 times from the height of 2 m (shatter test). Then, the sinter was screened, again, with a 7 mm sieve and the percent of + 7 mm was taken as a parameter of mechanical strength.

Reduction

The apparatus used for the reduction is shown in the schematic diagram in Fig. 1. The apparatus consists of two parts: (i) gas purification system to purify N_2 (flushing gas) and H_2 (reducing gas) by passing them over hot Cu (823 K) in furnace B to remove O_2 . Towers containing silica gel (F) and anhydrous calcium chloride were used for drying gases. The second part is (ii) thermal balance which consists of vertical tube furnace with a temperature controller. The sinter was placed in a Pt basket (I) suspended by chain (S) attached to the pan and put in the hot zone.

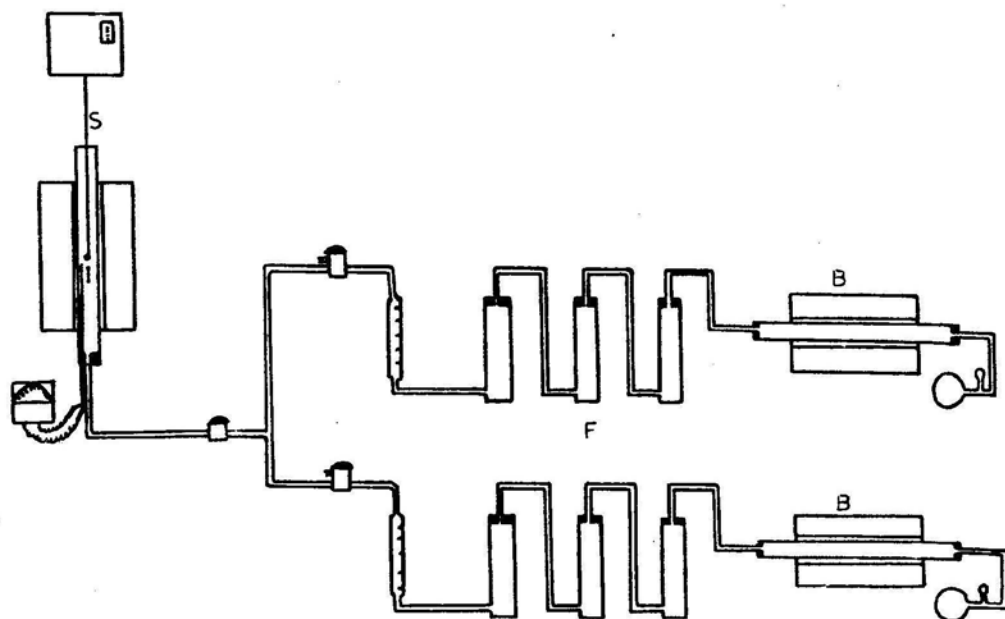


Fig. 1. Schematic diagram for the reduction system

RESULTS AND DISCUSSION

Sintering

Four samples of iron ore sinters containing 100 % limestone and 100 % dolomite at 0.7 and 2.1 basicity were produced. The results of chemical analyses of the produced sinters are given in Table 3.

The strength of the produced sinters was calculated as the percent of + 7 mm sinters after shatter test and shown in Table 4.

Table 3. Chemical analysis of the produced sinter

Basicity		Fe _{total}	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
0.7	limestone	51.40	15.00	10.90	2.10	7.52	1.50
0.7	dolomite	52.00	16.34	10.96	2.00	5.10	4.00
2.1	limestone	44.40	7.36	9.04	1.70	21.00	1.00
2.1	dolomite	44.40	9.81	8.80	1.60	12.68	9.00

Table 4. Shatter test results for limestone and dolomite-containing sinter samples

Basicity	Mineral	Strength
0.7	limestone	60.0
0.7	dolomite	52.0
2.1	limestone	75.5
2.1	dolomite	72.1

It is obvious that the replacement of CaO by MgO leads to a decrease of the cold strength of the produced sinter. This may be due to the fact that CaO can form a melt phase with other constituents of the sinter mix at comparatively lower temperature (~ 1423 K). On the other hand MgO can form a melt phase with SiO₂ and with Fe₂O₃ at temperatures higher than 1623 and 1873 K, respectively. Therefore, the replacement of CaO by MgO leads to an increase in liquidus temperature of the melt phase. The temperature of sinter mix with 6 % coke rate consumption does not exceed 1573 K, so ferrites phase decreases by using dolomite, and slag phase becomes SiO₂ rich (Panigraly 1984).

Reduction behaviour of iron ore sinter at different basicity

The produced sinters were isothermally reduced with hydrogen up to completion at the temperatures from 1073 to 1273 K. The temperature at which reduction occurs has a very pronounced effect on the rate of reduction: temperature increase led to an increase in the rate of reduction. This conforms with basic principle of chemical thermodynamics and kinetics. The corresponding relationships between the rate of reduction (dr/dt) at both the initial (10%) and final (80%) stages and reduction temperature are shown in Figs. 2 and 3, respectively. The rate of reduction at both the initial and final stages increased with the increase of temperature. For 100 % dolomite at 0.7 basicity, the rate of reduction at the initial stage is higher than the moderate and more than the final stages. At 0.7 basicity, the rate of reduction of limestone-

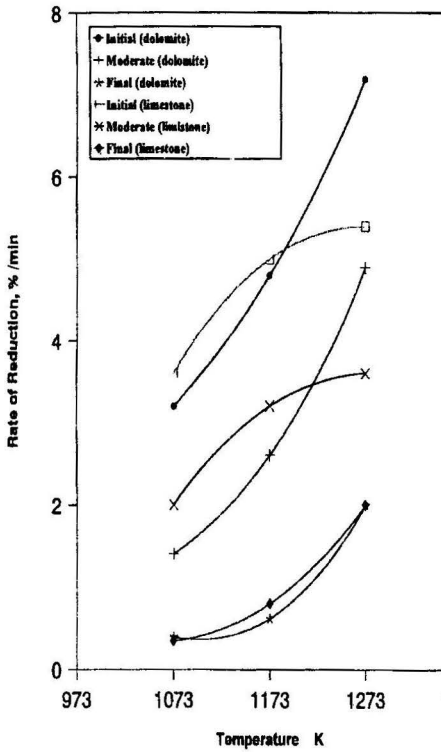


Fig. 2. Rate of reduction of 0.7 basicity sinters at various temperatures

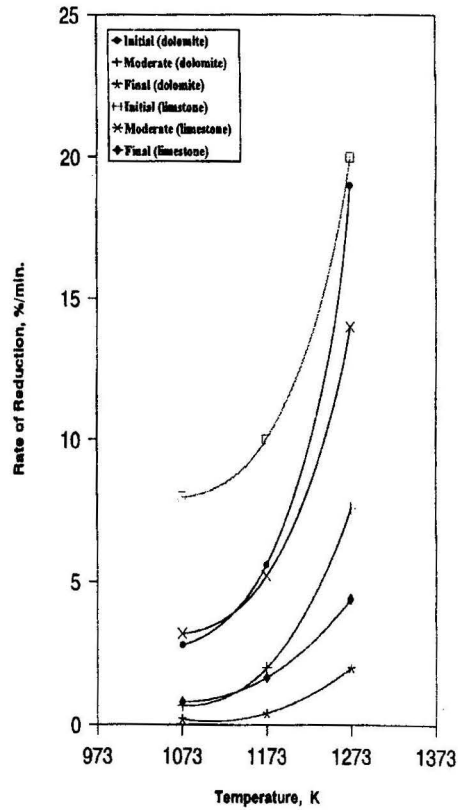


Fig. 3. Rate of reduction of 2.1 basicity sinters at various temperatures

containing sinter is higher than dolomite-containing sinter at 1073 and 1173 K while it decreased at 1273 K (Fig. 2). Figures 4–6 show the reduction curves of iron ore sinters at different basicities reduced at 1073, 1173 and 1273 K, respectively. The reduction curves at 1073 K and 1173 K show that sinters containing limestone at various basicities have higher reduction rate than those containing dolomite. This may be attributed to (i) decrease in the ferrites phase as illustrated before (Panigrahy 1984); (ii) most of the MgO migrates to the magnetite phase to form magnesiospinel rather than appearing in the slag phase and so the slag becomes SiO₂-rich which causes a decrease in the rate of reduction; (iii) poor reactivity of dolomite is attributed to greater size of dolomite compared with limestone. The higher rate of reduction of limestone-containing sinters at basicity 2.1 than that at 0.7 is explained by the increased amount of CaO which causes the same effect as described above. On the other hand at 1273 K the trend was changed, in which dolomite-containing sinter showed higher rate than at 0.7 basicity of limestone-containing sinter. This can be attributed to the facility of reduction of magnesio-wustite phase at high temperatures.

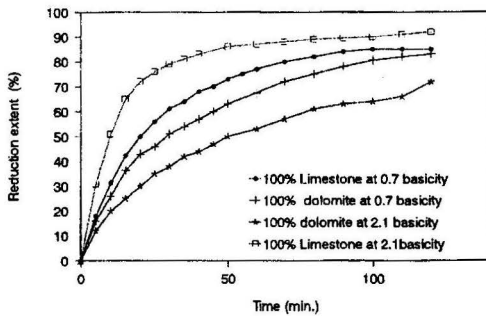


Fig. 4. Reduction curves of iron ore sinters reduced at 1073 K

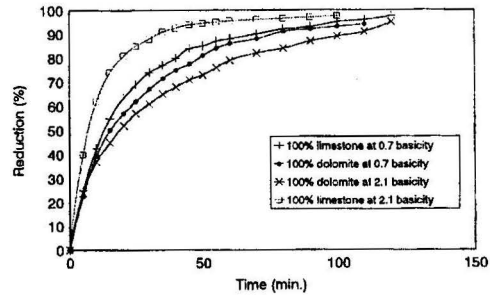


Fig. 5. Reduction curves of iron ore sinters reduced at 1173 K

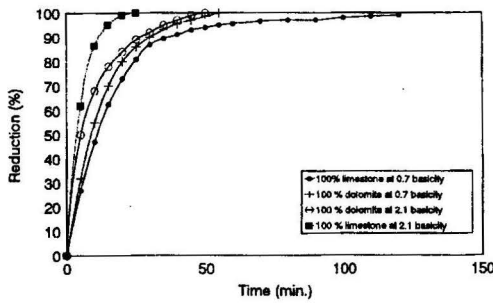


Fig. 6. Reduction curves of iron ore sinters reduced at 1273 K

KINETICS AND MECHANISMS OF REDUCTION:

The rate of reduction increases with the reduction temperature according to the Arrhenius equation

$$K_r = K_0 e^{-E_a/RT}$$

where K_r is the rate constant, T is the absolute temperature, K_0 is the frequency factor, R is the gas constant, E_a is the activation energy.

The true activation energy reflects the energy barrier associated with the rate determining steps (Tompkins 1965; Al-Kahtany 1980). The measured activation energies may be affected by the influence of temperature on the surface area of solids and on the morphology of the product, and hence, the mechanisms based merely on the magnitude of activation energy cannot be considered conclusive. The general range of values that have been obtained was summarized by Strangway (1964) as in Table 5.

The relationship between the logarithm of the rate of reduction of iron ore sinter containing limestone and dolomite at different basicity with the reciprocal of the absolute temperature were plotted at both initial and final stages and presented in Figs. 7a and 7b, respectively. The values of the apparent activation energy obtained from these

plots are given in Table 6. These values indicate that the reduction process at the initial stages for both limestone-containing sinters at various basicities and for dolomite-containing sinter at 0.7 basicity is controlled by the combined gas diffusion and interfacial chemical reaction, while for dolomite-containing sinter at 2.1 basicity, the interfacial chemical reaction is the rate controlling mechanism.

Table 5. Relationship between activation energy and the rate controlling step (Nasr 1995)

Activation energy value E_a , kJ/mole	Probable rate-controlling step
8–16	gas diffusion
29–42	combined gas diffusion and interfacial chemical reaction
60–67	interfacial chemical reaction
> 120	solid state diffusion

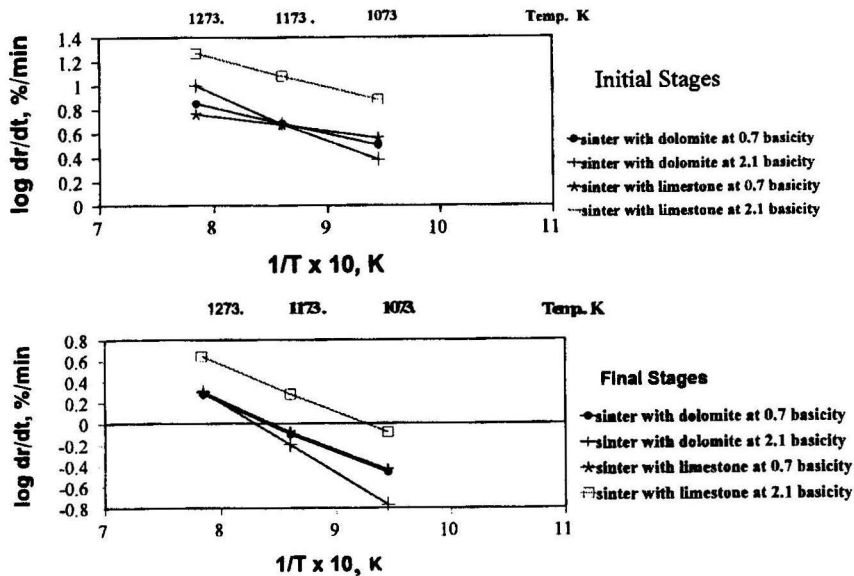


Fig. 7. Arrhenius plots for iron ore sinters at various basicities; a) initial stages (10%), b) final stages (80%)

Gas–solid reactions, where the solid is a reactant rather than a catalyst, have been studied extensively due to their technological importance in material processing operations such as reduction of iron ores. The important non-catalytic gas–solid reactions models are unreacted-core model (Szekely 1976) volumetric model (Ishida 1968) and grain model (Levenspiel 1962). The grain model developed by Szekely was used in this work in order to confirm validity of the proposed mechanisms. The model considered the overall shapes as sphere, long cylinder and flat plate for pellets or grains. Although

the sinters examined in this work are made of fine grains, each grain is considered as a small sphere. The following formulations developed by Szekely et al. (1976, 1995) were considered:

– for chemical reaction control

$$\phi(x) = 1 - (1 - x)^{1/F_g} \tag{1}$$

– for gaseous diffusion

$$g(x) = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \tag{2}$$

– for combined mechanism

$$\phi(x) + g(x) = [1 - (1 - x)^{1/F_g}] + [1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)] \tag{3}$$

Table 6. Apparent activation energy values (E_a) for different sinters

Content	E_a initial, kJ/mole	E_a final, kJ/mole
100 % limestone at 0.7 basicity	26.33	94.88
100 % limestone at 2.1 basicity	49.32	96.97
100 % dolomite at 0.7 basicity	43.81	93.22
100 % dolomite at 2.1 basicity	56.84	118.16

Where $\phi(x)$ and $g(x)$ are the interfacial chemical reaction and gaseous diffusion control conversion factors, respectively, x is the decimal fractional reduction and F_g is the grain shape factor. It was taken as a sphere and, therefore, F_g equaled 3 in the above formula.

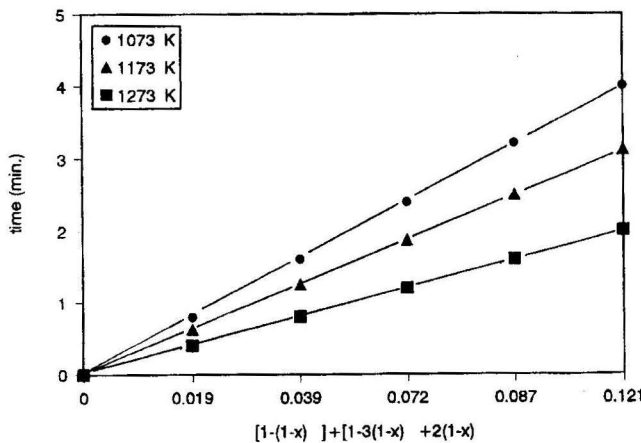


Fig. 8. Application of the combined effect equation at the initial stages for iron ore sinter containing limestone at 2.1 basicity reduced at temperature 1073–1273 K

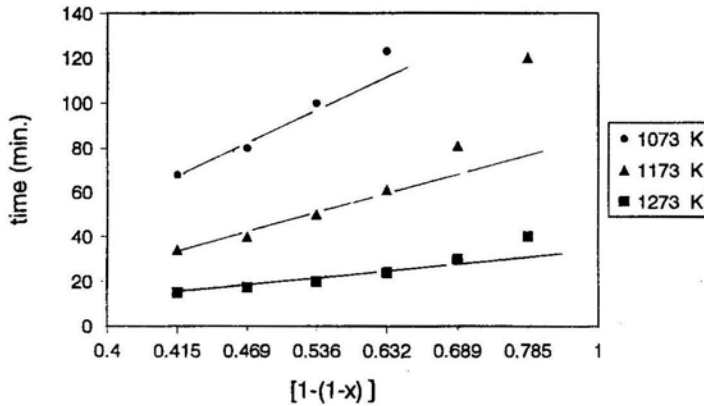


Fig. 9. Application of chemical reaction control equation at the final stages for iron ore sinter containing dolomite at 0.7 basicity reduced at temperature 1073–273 K

By applying the previous mathematical formulae at different fractional reduction, straight lines and not curves must be obtained for the proposed mechanism (Nasr 1995) which is the case in this investigation. By applying these equations to the fractional reduction of limestone-containing sinters at 2.1 basicity straight lines are obtained in equation 3 (Fig. 8) giving the evidence that the combined mechanism is the rate-controlling one at the initial stage. In the final stage equation 1 gives straight lines in accordance to the values given by the activation energy this confirms that the interfacial chemical reaction is the rate controlling mechanism for sinters containing 100 % dolomite at 0.7 basicity (Fig. 9). At the final stages the values of the activation energy indicate that the interfacial chemical reaction is the rate controlling. The values of the activation energy were shifted towards the values characteristic of the solid state diffusion mechanism indicating its contribution to the controlling process. This was confirmed by applying the mathematical formulae, in which a deviation from the straight lines took place as soon as 90 % reduction was reached (Fig. 9).

CONCLUSIONS

Four types of Baharia iron ore sinters prepared at 0.7 and 2.1 basicities with either 100% limestone or 100% dolomite. Each sample was subjected to reduction under hydrogen atmosphere at 1073–1273 K. The following results were obtained:

1. The replacement of CaO by MgO leads to a decrease of the cold strength of the produced sinter. These results were attributed to the increase of the liquidus temperature of the melt phase.
2. The rate of reduction (dr/dt) was gradually increased with the increase of reduction temperature.

3. At 1073 and 1173 K, the reduction rate of limestone containing sinter is higher than that for dolomite. This is explained by (i) the decrease in ferrite phase (ii) slag becomes SiO_2 -rich and (iii) poor reactivity of dolomite due to its greater size.

4. The trend is reversed at 1273 K. This is attributed to the case of reduction of magnesiowustite phase.

5. The values of apparent activation energy obtained from experimental results and the application of gas-solid reaction model were used to derive the reduction mechanism. At the initial stage, the reaction was controlled by interfacial chemical reaction at different basicity while at the final stage the reaction was controlled by the combined interfacial chemical reaction and gaseous diffusion mechanism.

REFERENCES

- Al-KAHTANY M.M., RAO Y.K. (1980), *Reduction of magnetite with hydrogen*, Iron-making Steel-making, 2, p. 49
- DAWSON P. R. (1993), *Recent developments in iron ore sintering*, Iron-making Steel-making, 20, p. 135.
- ISHIDA M., WEN C.Y. (1968), *Industrial and Engineering Chemistry* 60, No. 9, p. 34.
- KHALAFALLA S.E., WESTON P.L. (1967), *Promotor for carbon monoxide reducing of wustite*, Trans. AIME, 329, p. 1494.
- LEVENSPIEL O. (1962), *Chemical reaction engineering*, John Wiley and Sons Inc.
- NASR M.I., OMAR A.A., KHEDR M.H., EL-GEASSY A.A. (1995), *Effect of NiO doping on the kinetic and mechanism of iron oxide reduction*, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 35, p. 1043.
- PANIGRALY S.C., RIGAND M., DILEWJNS J. (1984), *Effect of replacement of limestone by dolomite and other MgO-bearing materials on the production rate of iron ore sinter*, Iron making Steel making, 11, p. 246.
- SHEHATA K.A., EZZ S.Y. (1973), *Study of final stages of reduction of iron oxides*, Trans. Inst. Min., 82 C, 538.
- STRANGWAY P.K. (1964), M. Sc. Thesis, Met. Mater. Sci., Toronto University.
- SZEKELY J., EVANS J.W., SOHN H.Y. (1976), *Gas solid reactions*, Academic Press, N. Y., p. 129.
- TOMPKEINS F.C. (1965), *Reactivity of solids* Proc. 5th Int. Sym.
- VOLKENSTEIN F.F. (1948), *Electron theory of promoting and poisoning ionic catalyst*, Z. Fiz. Khim., 22, p. 311.

Jerzy DROB^{*}, Lucjan GAZDA^{*}, Zdzisław KOZAK^{**}

ZMNIEJSZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI W SUROWCACH CERAMICZNYCH Z ODPADÓW PRZYWĘGLOWYCH Z KWK „BOGDANKA”

W obrębie obszaru górniczego KWK „Bogdanka” w Lubelskim Zagłębiu Miedziowym jest budowany zakład ceramiki budowlanej, wykorzystujący przeróbcze odpady przywęglowe w klasie 80–30 mm. Problemem technologicznym i ekologicznym dla tej inwestycji może być stosunkowo wysoka zawartość siarki (1,0–1,5%) w surowcu, uzyskiwanym w ramach rozdrabniania całego składu mineralno-petrograficznego. Wykorzystując różnice właściwości mechanicznych (twardość, zwięzłość, wytrzymałość i udar) poszczególnych rodzajów petrograficznych, możliwe jest eliminowanie składników siarkonośnych (piryt, syderyt, łupek węglowy) w ramach procesów selektywnego kruszenia i rozsiewania. Dokonana analiza wykazuje istotność korelacji maksymalnego wymiaru ziarna po wstępnych przekruszeniach i maks. ziarna w przesiewie z zawartością siarki w surowcu ceramicznym. Proponowany sposób standaryzowania pozwala obniżyć zawartość siarki o około 30–40% (teoretycznie 50%). Z obniżaniem zawartości wiąże się także poprawa innych właściwości technologicznych mas ceramicznych oraz jakość uzyskiwanych tworzyw.

WSTĘP

Powstające obecnie w KWK „Bogdanka” przeróbcze odpady przywęglowe są mechaniczną mieszaniną skał spągów, stropów i przerostów pokładu 382, wchodzącego w skład bilansowych pokładów westfalu LZW. Ich skład granulometryczny, petrograficzny, mineralny i chemiczny jest funkcją budowy geologicznej, jej zmienności litofacyjnej w obrębie poszczególnych ścian eksploatacyjnych, sposobów prowadzenia prac górniczych oraz technologii wzbogacania węgla surowego. Skład ten ulega dodatkowo zmianom w obrębie ich zwałowania, w następstwie procesów wietrzeniowych. Na podstawie dotychczasowych obserwacji można stwierdzić, że przy dużej stałości jakościowego składu mineralnego, znacznie zmienia się ich skład ilościowy, wskutek modyfikowania udziałów poszczególnych rodzajów petrograficznych. Jak wykazują liczne badania (Drażewski 1988, Stolecki 1988, Gazda i in. 1988) odpady te, a szczególnie ich część gruboziarnista (200–20 mm), są potencjalnym surowcem do produkcji ceramiki budowlanej i jest to jeden z głównych sposobów ich racjonalnego zagospodarowa-

^{*} „LubCoal” SA.

^{**} Politechnika Lubelska.

nia. Warunkiem powodzenia zakładu ceramicznego, wykorzystującego tego typu surowiec, jest zapewnienie mu wieloletniego, stałego standardu jakościowego, właściwego dla danego typu produkcji. Przeprowadzone liczne badania, w laboratoriach krajowych i zagranicznych, wykazują pełną przydatność tego rodzaju materiałów do produkcji ceramiki budowlanej z mas formowanych plastycznie. Parametrem odbiegającym od zakładanych standardów jest tylko zawartość siarki. Ze względu na użyteczność i trwałość tworzyw ceramicznych, zakłada się dopuszczalną zawartość siarki całkowitej w surowcu, w ilości maks. 0,8%. Poziom zawartości siarki w surowcach ma też niebagatelny wpływ na trwałość instalacji i obiektów produkcyjnych oraz emisję siarki do atmosfery. W wieloletnich badaniach odpadów z KWK „Bogdanka” stwierdzano zawsze zawartość siarki powyżej tej wartości, w granicach 1,0–1,5%.

Dotychczas nie zrealizowano przemysłowego uzdatniania odpadów z przeróbki węgla kamiennego, w celu uzyskiwania standaryzowanych plastycznych surowców ceramiki materiałów budowlanych. Powoduje to brak większego zainteresowania przemysłu ceramiki budowlanej odpadami górnictwami. Brak standaryzacji był jedną z przyczyn niepowodzenia inwestycyjnego zakładu ceramicznego, powstałego w GZW, zagospodarowującego odpady przerobcze z KWK „Sośnica”.

Niepowodzenia rodzimych rozwiązań wykorzystania skał przywęglowych, z karbońskich zagłębi węglowych, skłoniły „LubCoal” SA. do podjęcia produkcji ceramiki budowlanej według technologii oferowanej przez firmę Occidental Industries, której realizacje z dużym powodzeniem sprawdzają się we Francji i Chinach.

Realizowana, na terenie KWK „Bogdanka”, technologia produkcji klinkieru budowlanego zagwarantuje uzyskiwanie surowca ceramicznego do plastycznego formowania, w ramach dwustopniowego rozdrabniania odpadów przerobczych klasy 80–30 mm, do granulacji poniżej 1 mm i dobrą jakość tworzywa ceramicznego, w ramach odpowiednio prowadzonego i kontrolowanego systemu wypalania.

Przedstawione w artykule wyniki badań pozwalają przypuszczać, że w ramach niewielkich modyfikacji linii przygotowania surowca możliwe będzie uzyskiwanie wyższej jakości mas i tworzyw ceramicznych, o stałym (w długim okresie) standardzie oraz znacznie zmniejszonej uciążliwości dla instalacji i środowiska, w następstwie obniżania zawartości w odpadach przerobczych składników siarkonośnych.

Badania zostały zainspirowane i sfinansowane przez inwestora – „LubCoal” SA.

SFORMUŁOWANIE ZAGADNIENIA

Możliwość „wzbogacania” i standaryzowania odpadów przywęglowych w celu wykorzystania ceramicznego wynika ze zdecydowanie różnych właściwości fizycznych (mechanicznych), fizykochemicznych i chemicznych składników korzystnych (ilastycznych) oraz płonnych i szkodliwych, wchodzących w ich skład.

Optymalnym rozwiązaniem wzbogacania skał przywęglowych LZW jest wykorzystanie zdecydowanych różnic w rozmywalności poszczególnych rodzajów petrograficz-

nych, co gwarantuje skuteczne oddzielenie składników ilastych od płonnych i szkodliwych (w większości siarkonośnych) (Gazda, w przygotowaniu). Technologia ta wymaga jednak dużej odrębności rozwiązań, trudnych do wkomponowania w projektowane ciągi zakładu ceramiki budowlanej, a dodatkowo jest ekonomicznie nieuzasadniona dla produkcji wyrobów ceramiki budowlanej.

Drugim, możliwym kierunkiem poszukiwań sposobów ulepszania właściwości ceramicznych i ekologicznych odpadów przywęglowych jest eliminacja składników szkodliwych i płonnych, w ramach selektywnego kruszenia i rozfrakcjonowania mineralno-ziarnowego na sucho.

W dalszej części omówiono jedynie efekty związane z możliwością eliminacji składników szkodliwych (siarkonośnych).

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ODPADÓW PRZERÓBCZYCH KLASY 80–30 mm Z KWK „BOGDANKA”

W zestawie petrograficznym odpadów przeróbczych klasy 80–30 mm wyróżniono: iłowce, mułowce, piaskowce, syderyty, piryty, węgiel i łupki węglowe (tab. 1).

Tabela 1. Makroskopowa analiza składu petrograficznego
odpadu przeróbczego w klasie 80–30 mm
Results of petrographic analysis of coal waste. Size fraction of the sample was 80–30 mm

Rodzaj składnika	Zawartość [%]										
	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5	Pr. 6	Pr. 7	Pr. 8	Pr. 9	Pr. 10	Śr.
Iłowce	47,9	51,2	47,8	49,0	62,1	31,4	38,2	48,8	24,7	42,9	44,4
Mułowce	31,6	30,4	33,6	27,4	7,8	49,5	33,0	25,4	45,9	29,6	32,4
Piaskowce	1,1	0,0	0,9	1,0	0,0	4,1	4,4	0,0	15,0	0,0	2,7
Syderyty, piryty	2,6	2,0	2,2	8,6	8,9	5,9	6,0	8,0	6,0	6,1	5,6
Węgiel, łupek węglowy	16,8	16,4	15,5	14,0	21,2	9,1	18,4	17,8	8,4	21,4	15,9

Iłowce (skały pelitowe) są ciemnoszare, szare, czarne i brązowoszare. Większe fragmenty mają kształty wydłużone, zgodnie z ich warstwową teksturą. Laminowane są pyłem węglowym i uwęglonymi fragmentami roślinnymi. Frakcje drobniejsze iłowców (30–40 mm) są z reguły izometryczne, a okruchy te są zlustrowane, o zaburzonej i po-fałdowanej teksturze.

Mułowce (skały aleurytowe) są z reguły szare i kumulują się we frakcjach grubszych (50–80 mm). Mają formę brył płasko-równoległych, z licznymi apendiksami w obrębie powierzchni teksturalnych.

Łupki węglowe są czarne, ciemnoszare i brązowe. Mają teksturę cienkowarstwową (łupkową), podkreśloną występowaniem lamin i pasemek węgla, o miąższości do 0,5

cm. W ich obrębie występują mineralizacje pirytowe i syderytowe, w formie nalotów i cienkich lamin.

Węgiel tworzy małe izometryczne okruchy 30–40 mm, o ostrych krawędziach. Okruchy węgla pokryte są z reguły warstewkami siarczków.

Syderyty mają strukturę mikrytową. Występują masywne syderyty ciemnobrązowe i czarne oraz pylaste syderyty jasnobrązowe. Syderyty tworzą masywne formy warstwowe, płaskie i wydłużone. W ich obrębie występują liczne mineralizacje siarczkowe i uwęglona flora. Znaczna część syderytów jest wykształcona w formie kulistych i elipsoidalnych konkrecji, często o charakterze septariowym. Kumulują się one we frakcjach drobniejszych (50–30 mm).

Piryty są wykształcone w formie grubokrystalicznych agregatów warstwowych, soczewkowatych i konkrecyjnych, mających charakter replik po substancji organicznej. Piryty są kruche i ulegają rozpadowi wzdłuż regularnych powierzchni krystalicznych.

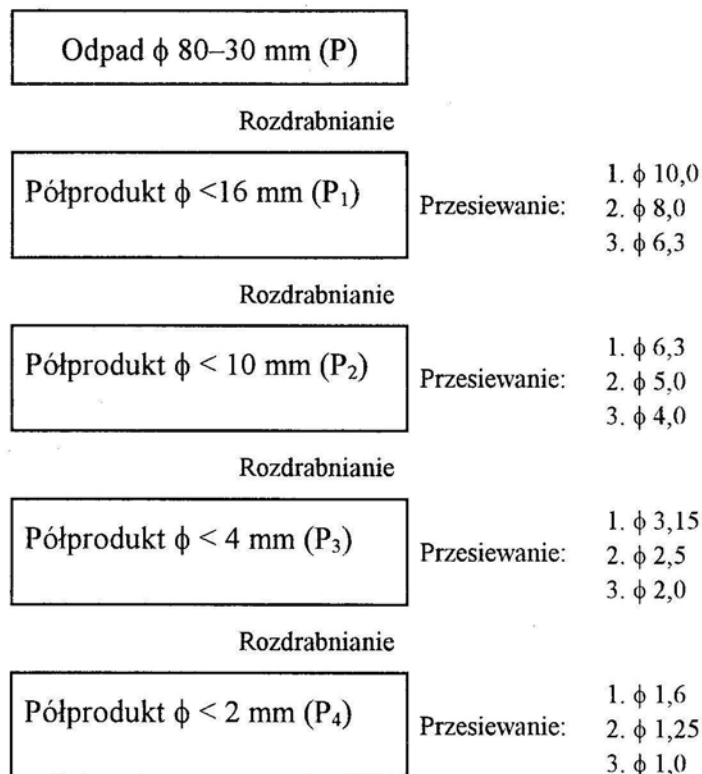
W zestawie składu petrograficznego odpadów przerobczych, w klasie 80–30 mm, dominują ilowce, których udział wynosi od 24,7% do 62,1% analizowanych prób, średnio 44,4%. Drugą grupą, pod względem liczebności, są mułowce, których średni udział wynosi 31,4% (7,87–49,5%). Mając na uwadze, że znaczna część mułowców, w sensie granulometrycznym, jest ilowcem aleurytowym (gruboziarnisty kaolinit) należy sądzić, że około 55–65% odpadu w klasie 80–30 mm będzie nośnikiem mineralów ilastych. Część mineralów ilastych, występujących w formie agregatów i zrostów o wielkości w zakresie frakcji aleurytowych, będzie jednak elementem „schudzającym” masę ceramiczną. Część składników mineralnych mułowców, głównie miki i aleurytowy kwarc, będą stanowiły elementy płone, schudzające potencjalne masy ceramiczne. Podobną rolę będą odgrywały piaskowce, których udział w aktualnie eksploatowanych partiach złoża jest mało znaczący (0,0–15,0%, średnio 2,7%). Składnikami szkodliwymi dla technologii i procesów ceramicznych są syderyty, piryt oraz, w mniejszym stopniu, węgiel i łupki węglowe. Składniki szkodliwe stanowią średnio 21,5% masy odpadu klasy 80–30 mm, przy 5,65% (2,0–8,9) syderytów i pirytów oraz 15,9% (8,4–21,4) węgla i łupków węglowych. Należy mieć na uwadze, że piryt i syderyt występują ponadto w formie mikrokonkrecji i mineralizacji epigenetycznych w obrębie wszystkich rodzajów petrograficznych, a więc ich udział mineralogiczny w potencjalnym surowcu będzie wyższy.

Z analizy makroskopowej składu petrograficznego odpadu przywęglowego klasy 80–30 mm (tab. 1) wynika duże zróżnicowanie udziałów poszczególnych składników odpadu w kolejnych próbach. Zróżnicowanie procentowej zawartości składników obejmuje zarówno minerały ilaste (ilowce, mułowce, łupki), jak również składniki płone i szkodliwe (piaskowce, piryty, syderyty, węgiel, łupki węglowe). Znaczna zmienność zawartości poszczególnych składników w odpadach przywęglowych może powodować niestabilność składu surowca ceramicznego, co należy uwzględnić w procesie technologicznym wyrobów ceramiki budowlanej.

Udział składników szkodliwych (piryt, syderyt, węgiel, łupki węglowe) i płonych (piaskowce) stanowi ok. 25% całej masy klasy ziarnowej 80–30 mm.

METODYKA BADAŃ

Badaniom poddano uśrednioną próbę, powstałą z połączenia 10 prób, przedstawionych w tabeli 1. Masa próby wynosiła ok. 500 kg. Próbę tę rozdrobiono wstępnie przez zgniatanie, do uziarnienia poniżej 16 mm. Uzyskany półprodukt (P) uśredniono, podzielono na dwie części, z których jedną poddawano dalszym badaniom, a drugą połowę poddawano dalszemu rozdrobieniu, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1.



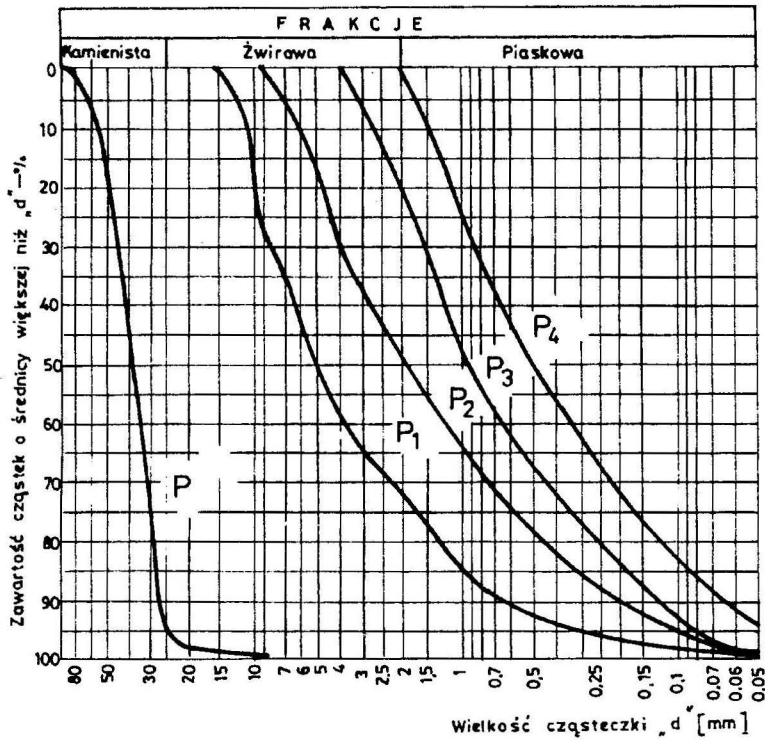
Rys. 1. Schemat przygotowania materiału analitycznego

Fig. 1. Preparation of semiproducts P_1 , P_2 , P_3 , and P_4 from coal waste P

Uzyskane półprodukty P_1 , P_2 , P_3 , P_4 (rys. 2) poddawano analizie granulometrycznej na sitach o średnicach zastępczych, przedstawionych na rys. 1, uzyskując dla każdego z półproduktów 3 rodzaje przesiewów i 3 rodzaje odsiewów.

Zasadą był taki dobór sit, aby sito minimalne miało rozmiar większy od mediany półproduktu. Dla przesiewów wykonywano analizę zawartości siarki całkowitej (S_t) metodą Eschki, wg PN-81/G-0451401 (tab. 2). Dla odsiewów z półproduktów P_1 i P_2 wykonywano makroskopową analizę petrograficzną (tab. 3). Dla wybranych składni-

ków petrograficznych (przeciętnych i szczególnych) oznaczano zawartość siarki całkowitej.



Rys. 2. Krzywe ziarnowe odpadu przywęgłowego klasy 80–30 mm oraz półproduktów rozkruszonych P_1, P_2, P_3, P_4

Fig. 2. Particle size distribution of coal waste P (size fraction 80–30 mm) and derived semiproducts P_1, P_2, P_3, P_4

Tabela 2. Zawartość siarki w przesiewach półproduktów, uzyskanych z odpadu 80–30 mm
Sulfur content in different size fractions of semiproducts $P_1, P_2, P_3,$ and P_4
derived from coal waste P having 80–30 mm in size

Rodzaj próby	P	$P_1 (\phi < 16\text{mm})$			$P_2 (\phi < 10\text{mm})$			$P_3 (\phi < 4\text{mm})$			$P_4 (\phi < 2\text{mm})$		
	16–0	$\phi < 10$	$\phi < 8,0$	$\phi < 6,3$	$\phi < 6,3$	$\phi < 5,0$	$\phi < 4,0$	$\phi < 3,5$	$\phi < 2,5$	$\phi < 2,0$	$\phi < 1,6$	$\phi < 1,5$	$\phi < 2,0$
Udział wagowy [%]	100	78	68	60	91	84	68	94	86	79	91	85	75
Zawartość siarki S_t [%]	1,03	1,22	0,85	0,66	0,88	0,83	0,68	0,89	0,76	0,73	0,99	0,95	0,93

W tabeli 3 podano równocześnie wskaźnikowe ekstrema zawartości siarki w poszczególnych rodzajach petrograficznych. Próby do tych badań wybrano losowo, na podstawie makroskopowo dostrzegalnych różnic struktury, tekstury i barwy. Wyniki tej analizy nie upoważniają do uśredniania zawartości siarki w całych populacjach poszczególnych rodzajów petrograficznych, a oddają jedynie przybliżony obraz możliwych zmian zawartości siarki w surowcu, przy eliminacji lub koncentracji poszczególnych składników, w ramach procesów stratyfikacji mineralnej.

Tabela 3. Skład petrograficzny odsiewów (nadsziarna) uzyskanych z półproduktów P₁ i P₂
Petrographic content of appropriate upper size fractions derived from semiproducts P₁ and P₂

Składnik petrograficzny	Orientacyjna zawartość siarki S _t [%]	P [%]	P ₁ (φ < 16 mm) [%]			P ₂ (φ < 10 mm) [%]		
			φ > 10	φ > 8,0	φ > 6,3	φ > 6,3	φ > 5,0	φ > 4,0
Udział wagowy [%]		100	22	32	40	9	16	32
Iłowce + mułowce	0,38 ÷ 3,01	75,5	81,8	54,6	54,6	56,4	55,9	57,1
Piaskowce	0,27 ÷ 2,14	2,7	2,1	7,1	6,8	7,1	6,7	6,5
Syderyty + piryty	1,89 ÷ 36,25	5,6	10,8	22,1	22	20,2	20,5	20
Węgiel + łupki węglowe	1,45 ÷ 17,23	15,9	5,3	16,2	16,4	16,3	16,8	16,4

WPLYW PROCESU PRZERÓBCZEGO NA ZAWARTOŚĆ SIARKI W SUROWCU CERAMICZNYM

Uzyskane wyniki kolejnego rozkruszania, przesiewania i zawartości siarki (tab. 2) zestawiono w macierzy $x = \{x_{il}\}$, $i = 1, 2, 3$, $l = 1, \dots, n$, (n – liczba oznaczeń) gdzie:

- x_{11} – maksymalny wymiar ziarna po przekruszeniu,
- x_{12} – maksymalny wymiar ziarna po przesianiu,
- x_{13} – koncentracja siarki w przesiewie (surowcu ceramicznym).

Na podstawie badań ustalono macierze:

- wariancji i kowariancji z próby \hat{N}
- korelacji z próby \hat{P}

$$\hat{N} = \begin{bmatrix} \hat{N}_2(1, 1) & \hat{N}_2(1, 2) & \hat{N}_2(1, 3) \\ \hat{N}_2(2, 1) & \hat{N}_2(2, 2) & \hat{N}_2(2, 3) \\ \hat{N}_2(3, 1) & \hat{N}_2(3, 2) & \hat{N}_2(3, 3) \end{bmatrix}$$

gdzie:

$$\bar{N}_2(i, j) = \frac{1}{n-1} \sum_{l=1}^n (x_{li} - \bar{x}_i)(x_{lj} - \bar{x}_j)$$

$$\hat{P} = \begin{bmatrix} 1 & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & 1 & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & 1 \end{bmatrix}$$

gdzie:

$$R_{ij} = \frac{\hat{N}_2(i, j)}{\sqrt{\hat{N}_2(i, i) \hat{N}_2(j, j)}}$$

R_{ij} – współczynnik korelacji całkowitej między x_i i x_j ;

$$\hat{P} = \begin{bmatrix} 1 & 0,8341 & -2,071 \cdot 10^{-2} \\ 0,8341 & 1 & 0,3073 \\ -2,071 \cdot 10^{-2} & 0,3073 & 1 \end{bmatrix}$$

$$|\hat{P}| = 0,1987$$

Na podstawie macierzy korelacji z próby \hat{P} określono współczynniki korelacji cząstkowej K_{ij}

$$K_{ij} = \frac{-\hat{P}_{ij}}{\sqrt{\hat{P}_{ii} \hat{P}_{jj}}}$$

gdzie \hat{P}_{ij} – dopełnienie algebraiczne elementu R_{ij} macierzy \hat{P} .

Uzyskane współczynniki korelacji cząstkowej wynoszą:

$$K_{12} = 0,883$$

$$K_{13} = -0,528$$

$$K_{23} = 0,589$$

Istotność współczynnika korelacji cząstkowej oceniono stosując test według (Pawłowski 1981). Wszystkie współczynniki korelacji są istotne (przyjęty poziom istotności $\alpha = 0,10$).

Miarą oceny wpływu (łącznie) zmiennej x_1 i x_2 na zmienną x_3 (wpływ procesu przerobczego na koncentrację siarki) jest współczynnik korelacji wielorakiej z próby:

$$R_{w,i} = \sqrt{1 - \frac{|\hat{P}|}{P_{ii}}}$$

gdzie:

$|\hat{P}|$ – wyznacznik macierzy \hat{P} ,

P_{ii} – dopełnienie algebraiczne elementu R_{ii} macierzy \hat{P} ,

Na podstawie wyników badań otrzymujemy:

$$R_{w,3} = \sqrt{1 - \frac{0,1987}{0,3042}} = 0,589$$

Współczynnik korelacji wielorakiej oceniono stosując test na istotność współczynnika korelacji wielorakiej według Pawłowskiego (1981).

Dokonana analiza wykazuje istotność korelacji maksymalnego wymiaru ziarna po przekruszeniu i maksymalnego ziarna w przesiewie (x_1 i x_2) z zawartością siarki w surowcu ceramicznym (x_3). Współczynnik korelacji wielorakiej $R_{w,3} \approx 0,6$ wskazuje na nieliniowość tych zależności. Wpływ zmiennej x_1 na zmienną x_3 jest zbliżony do wpływu zmiennej x_2 na x_3 ($|K_{13}| \approx |K_{23}|$).

WNIOSKI

Analiza krzywych kumulacyjnych uziarnienia (rys. 2) pozwala stwierdzić, że w procesie kruszenia (bez rozcierania) składniki odpadu przerobczego ulegają ograniczonemu podziałowi, w minimalnym stopniu zwiększając udział frakcji pylistych i drobniejszych. 40-krotne zmniejszenie ziarna maksymalnego, z 80 do 2 mm, zwiększa udział frakcji mniejszych od 0,05 mm z ok. 1% (P) do 6% (P₄). Odpad przerobczy z KWK „Bogdanka” składa się więc w większości ze składników słabo rozsypliwych, ulegających jedynie podziałowi w ramach prawidłowości teksturalnych i strukturalnych. Właściwości litologiczne oraz fizykomechaniczne poszczególnych składników odpadu przywęglowego pozwalają domniemywać, że wzrost frakcji najdrobniejszych powodują głównie ilowce i mułowce, w mniejszym stopniu łupki węglowe i węgiel, a w najmniejszym stopniu piaskowce, masywne piryty i syderyty.

Wydzielane makroskopowo rodzaje mineralnolitologiczne (tab. 3) charakteryzują się zmienną zawartością siarki. Spośród składników analizowanego materiału składniki użyteczne w procesie ceramicznym, tj. ilowce i mułowce (ilowce aleurytowe), charakteryzują się, podobnie jak piaskowce, najniższą zawartością siarki. Silniej zasiarczone są z reguły te ilowce, mułowce i piaskowce, które mają zwiększoną zawartość uwęglonych

szczałków roślinnych. Głównymi nośnikami siarki w odpadzie przywęglowym są piryty i silnie zapirytowywany węgiel i łupki węglowe, w mniejszym stopniu syderyty.

W ramach właściwie prowadzonego procesu rozkruszania i stratyfikacji ziarnowej uzyskuje się przesiewy (surowiec ceramiczny) o zwiększonym udziale składników użytecznych dla procesów ceramicznych i zmniejszonej zawartości siarki oraz odpady (odsiewy) ze zwiększoną zawartością siarki. Proces ten pozwala obniżyć w odpadzie klasy 80–30 mm zawartość siarki o ok. 30–40%, przy uzysku 60–70% surowca ceramicznego. Optymalne jest zmniejszenie maksymalnego ziarna materiału wyjściowego ok. 5–10 razy. Dalsze rozdrabnianie daje mniej znaczące efekty redukcji siarki w odsiewach. Dla półproduktu P_1 ($\phi < 16$ mm) połączenie odsiewu $\phi > 10,0$ mm (duży udział ilowców i mulowców) oraz przesiewu $\phi < 6,3$ mm dodatkowo może obniżyć zawartość siarki do poziomu ok. 0,50% (na podstawie obliczeń teoretycznych) i zwiększyć udział uzyskiwanego surowca do ok. 80% (Gazda i in. 1995).

Redukcja siarki jest połączona z eliminacją składników płonnych o podwyższonej twardości (piaskowce, syderyty, piryty), co sugeruje także poprawę właściwości technologicznych uzyskiwanych surowców oraz możliwość zmniejszania zużycia urządzeń ostatecznego rozdrobnienia (młyny, walce) oraz formowania wyrobów (prasy, ustniki).

Podjęcie decyzji o możliwości wdrożenia przedstawionej metody wymaga wykonania wielkogabarytowej próby półtechnicznej, którą inwestor planuje wykonać po uruchomieniu produkcji. Uzyskanie potwierdzenia wyników badań laboratoryjnych pozwoliłoby uzyskiwać oszczędności w węźle odsiarczania spalin, formowania surówki oraz uzyskiwać produkt (cegła klinkierowa) o wyższej jakości.

LITERATURA

- DRAŻEWSKI L. (1988), *Wstępne określenie przydatności odpadów powęglowych do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej*, CERPROJEKT, Warszawa, maszynopis.
- GAZDA L. *Badania możliwości przeróbki odpadów przywęglowych z LZW na surowiec ceramiczny*, Praca doktorska (w przygotowaniu).
- GAZDA L., KOZAK Z., SMUSZKIEWICZ K. (1995), *Sposób obniżania zawartości siarki w odpadach przywęglowych*, Zgłoszenie patentowe P 309016, UP RP.
- GAZDA L., OLESZCZYŃSKI B., POLLO I. (1988), *Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna oraz możliwości wykorzystywania przerobczonych odpadów przywęglowych z kopalni w Bogdance*, Przegl. Gómiczy, Nr 11–12.
- PAWŁOWSKI Z. (1981), *Statystyka matematyczna*, PWN.
- STOLECKI J. (1988), *Właściwości mineralogiczno-chemiczne i termiczne ilolupków karbońskich z LZW*, Przegl. Geol., Nr 9.

Drob J., Gazda L., Kozak Z. (1996), Reduction of sulphur content in the coal waste ceramic raw material taken from the „Bogdanka” coal mine, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 147–157 (Polish text).

A ceramic plant was built in the mine region of the „Bogdanka” coal mine. The plant is designed to utilise the coal waste of the granulation from 80 to 30 mm. A high sulphur content (1,0–1,5%) in the raw material, obtained by breaking up the waste in its whole mineral and petrographical range can create some technological and ecological problems. It was shown that it is possible to eliminate sulphur-bearing ingredients (pyrite, siderite, coal shale) by performing selective crushing and sifting, which are based on various mechanical properties (hardness, compressive and impact strength) of the petrographical components of the material. The analysis revealed a correlation between the maximum grain size after preliminary crushing, the maximum grain size in fines and the sulphur content in the ceramic raw material. The proposed manner of standarization allows one to reduce the sulphur content to c.a. 40–30% (theoretically 50%). That reduction of sulphur content should also influence the technological properties of the ceramic raw material as well as the quality of the final product.

Tadeusz GLUBA*, Andrzej OBRANIAK*

BADANIA NIEKTÓRYCH WARUNKÓW GRANULACJI PIASKÓW SZKLARSKICH

Badano zdolność granulacji piasków szklarskich o różnych składach ziarnowych. Badania prowadzono w granulatorze przesypowym o średnicy 0,23 m i długości 0,28 m przy stałej prędkości obrotowej bębna równej $0,5 \text{ s}^{-1}$ i stałym stopniu wypełnienia aparatu wsadem ziarnistym, równym 0,1 objętości wewnętrznej. Proces granulacji prowadzono w sposób okresowy, przy stałej wilgotności wsadu, ale zmiennych warunkach doprowadzania cieczy zwilżającej (5% wodny roztwór NaCl) na przesypujące się złożę. Dokonano oceny wpływu warunków prowadzenia procesu granulacji na skład granulometryczny produktów wytworzonych z poszczególnych surowców drobnoziarnistych oraz ich właściwości wytrzymałościowe, które oceniano za pomocą testów na ścieranie oraz rozbijanie w wyniku swobodnego spadania z określonej wysokości.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz bardziej rośnie zainteresowanie przetwarzaniem drobnoziarnistych i pylistych materiałów w formę zgranulowaną, mającą zdecydowanie korzystniejsze właściwości w porównaniu do materiałów wyjściowych (brak pylenia, niezbrulanie się, łatwość dozowania, równomierny skład ziarnowy itp.). Forma zgranulowana może stanowić przy tym produkt finalny (np. nawozy sztuczne, środki farmaceutyczne, środki spożywcze) lub półprodukt stosowany w dalszym cyklu technologicznym (np. drobnoziarniste rudy i proszki metali, wypełniacze, materiały proszkowe podlegające tabletkowaniu itp.). W tym drugim przypadku przetworzenie formy proszkowej w zgranulowaną daje możliwość dalszego wykorzystania takich surowców (np. ich przetopienia), jak również pozwala na ich dokładne dozowanie. Granulacja drobnoziarnistych rud i proszków metali jest jednym z ważniejszych zagadnień występujących w przemyśle metalurgicznym.

Badaniami w tym zakresie zajmowali się ostatnio m.in. (Litster et al. 1986, 1990; Chudnova et al. 1990; Cooper 1992).

Istotnym problemem, jaki pojawił się w ostatnich latach jest zagospodarowanie różnego rodzaju pyłów odpadowych powstających w wielu działach gospodarki. Jednym ze sposobów utylizacji takich pyłów jest ich granulacja (Aslanowicz et al. 1986, Heim et al. 1995).

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska.

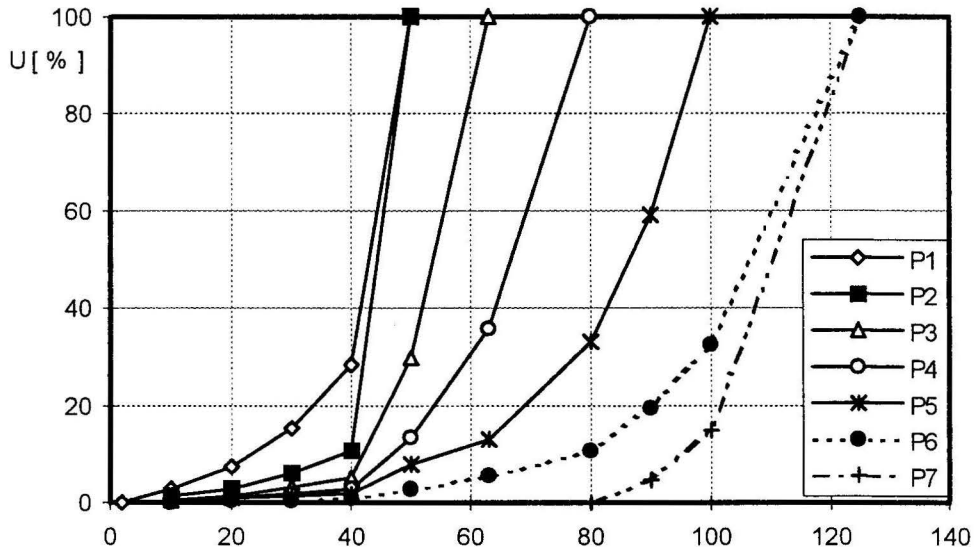
W zależności od dalszego przeznaczenia wytworzony granulat powinien spełniać wymagania odnośnie wielkości i kształtu ziaren, a także właściwości wytrzymałościowych. Wymaga to zastosowania odpowiednich metod granulacji, a także doboru najwłaściwszych parametrów prowadzenia procesu. Badania granulacji przesypowej różnych materiałów drobnoziarnistych wykazały, że przebieg procesu, a także właściwości uzyskanego produktu zależą bardzo silnie od właściwości fizycznych granulowanego surowca, ale dają się w pewnych granicach sterować poprzez zmianę parametrów procesu (Heim et al. 1984; Gluba et al. 1988, 1990). Opracowanie technologii granulacji nowych surowców wymaga każdorazowo wykonania badań laboratoryjnych, mających na celu ustalenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu.

W pracy przedstawiono wyniki badań granulacji bębnowej drobnoziarnistych piasków szklarskich o różnych składach granulometrycznych przy zmiennych parametrach nawilżania wsadu.

Surowce te w postaci wyjściowej nie mogły być, ze względu na ich drobne uziarnienie, wykorzystane jako składnik zestawu szklarskiego podawanego do pieca, a więc stanowiły materiał odpadowy. Celem pracy jest ocena możliwości granulacji powyższych pyłów oraz wpływu warunków procesu na właściwości otrzymanego granulatu.

BADANIA

Badano granulację dla siedmiu rodzajów piasku szklarskiego o ziarnach w zakresie do 0,125 mm, różniących się składem granulometrycznym. Krzywe składów ziarnowych poszczególnych surowców wyjściowych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Składy granulometryczne surowców użytych do badań

Fig. 1. Grain size composition of raw materials tested

Każdy z materiałów granulowano w granulatorze bębnowym o średnicy 0,23 m i długości 0,28 m, przy stałej prędkości obrotowej równej $0,5 \text{ s}^{-1}$. Proces prowadzono w sposób okresowy, przy stałym wypełnieniu bębna wsadem ziarnistym równym 0,1 objętości wewnętrznej, przy zmiennych parametrach nawilżania złoza. Na podstawie badań wstępnych dobrano optymalną, jednakową dla wszystkich surowców wilgotność wsadu ($w = 0,20 \text{ kg cieczechy/kg pyłu}$), przy której uzyskiwano najlepsze efekty granulacji. Jako ciecz zwilżającą stosowano 5% roztwór wodny NaCl. Materiał poddawany granulacji nawilżano kroplowo w czasie jego ruchu przesypowego za pomocą zestawu zraszaczy rozmieszczonych równomiernie wzdłuż bębna. Stosowano zmienne natężenie podawania cieczy zwilżającej ($Q = 3,5, 4,9, 6,3, 7,7 \text{ g/s}$), co przy stałej masie cieczy zwilżającej dawało zmianę czasów nawilżania wsadu. We wszystkich próbach stosowano jednakowy całkowity czas granulacji ($t = 4 \text{ min}$), liczony od momentu rozpoczęcia nawilżania. Na podstawie analizy sitowej określano skład ziarnowy każdego z produktów granulacji otrzymanego w danych warunkach, a następnie badano ich właściwości wytrzymałościowe w stanie wysuszonym. Ocenę wytrzymałościową przeprowadzano za pomocą dwóch niezależnych testów: na ścieranie i na rozbijanie w wyniku swobodnego spadania z wysokości 0,6 m na twarde podłoże. Do poszczególnych badań wytrzymałościowych stosowano próbki reprezentatywne dla całego produktu, stanowiące połowę masy otrzymanego granulatu. Badania odporności na ścieranie wykonano w bębnie o średnicy 0,15 m i długości 0,18 m wyposażonym w przegrody wzdłużne, przy prędkości obrotowej równej $1,33 \text{ s}^{-1}$. Czas trwania każdej próby wynosił 30 s. Po zakończeniu danego testu przeprowadzano ponowną analizę sitową w celu określenia aktualnego składu ziarnowego.

WYNIKI

Na podstawie badań stwierdzono bardzo istotny wpływ uziarnienia granulowanego materiału, a także warunków jego nawilżania na właściwości otrzymanego produktu. Jako wielkość charakteryzującą warunki nawilżania przyjęto tzw. intensywność, nawilżania obliczaną z zależności:

$$I_n = \frac{m_c}{m_p N_n} \quad (1)$$

gdzie:

m_c – masa cieczy zwilżającej, kg,

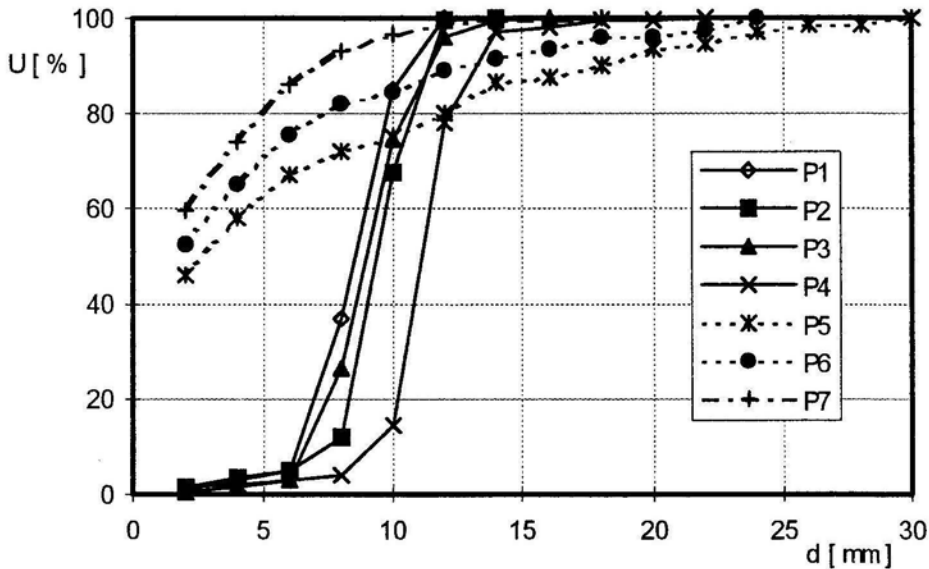
m_p – masa suchego proszku w bębnie, kg,

N_n – bezwzględna liczba obrotów bębna w czasie nawilżania.

Przykładowe porównanie krzywych składu ziarnowego granulatu uzyskanego z poszczególnych surowców wyjściowych przy stałej intensywności nawilżania w czasie granulacji ($I_n = 0,0062$) przedstawiono na rys. 2. Podobny układ krzywych otrzymano także dla pozostałych wartości intensywności nawilżania stosowanych w czasie badań.

Dla wszystkich intensywności nawilżania uzyskano odmienny charakter krzywych składu ziarnowego granulatu wytworzonego z surowców (1–4) oraz (5–7). Granulat otrzymany z surowców zaliczonych do pierwszej grupy charakteryzuje się węższym składem ziarnowym i zdecydowanie mniejszym udziałem ziaren bardzo drobnych i niezgranulowanego proszku w porównaniu z produktem wytworzonym w tych samych warunkach z surowców (5–7). Porównując składy ziarnowe poszczególnych surowców można stwierdzić, że przyczyną tego stanu jest zawartość w nich ziaren o wielkości powyżej 80 μm . Zawartość takich ziaren w surowcu wyjściowym powoduje powstanie granulatu o wyraźnie odmiennym składzie ziarnowym w stosunku do produktu z surowców zawierających ziarna poniżej tej wartości.

Intensywność nawilżania w czasie procesu ma również wpływ na wielkość cząstek produktu granulacji. Przykładową ilustrację wpływu intensywności nawilżania na skład ziarnowy granulatu otrzymanego z jednego z surowców (piasek 1) przedstawiono na rys. 3.

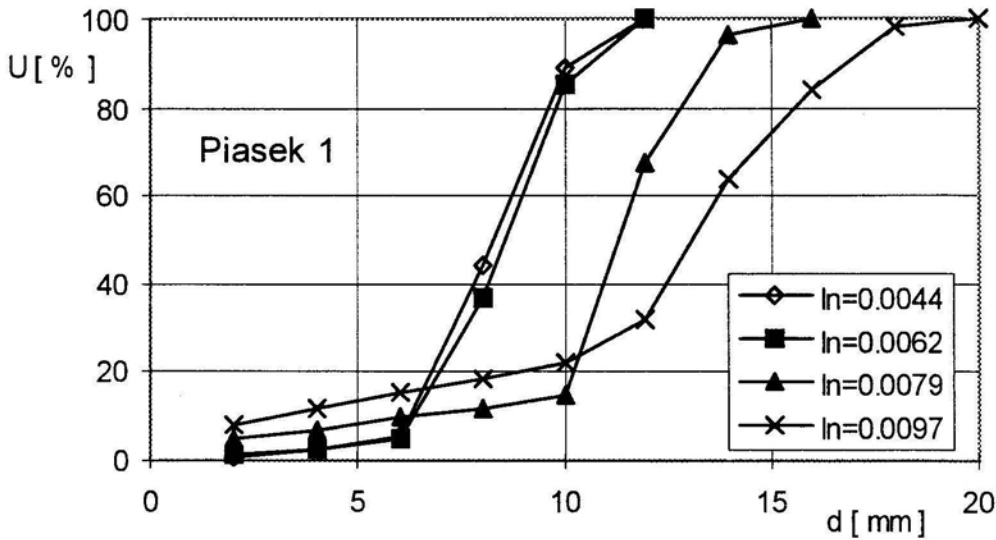


Rys. 2. Porównanie składów ziarnowych granulatu wytworzonego z surowców o różnym uziarnieniu przy stałej intensywności nawilżania $I_n = 0,0062$

Fig. 2. Comparison of grain composition of granulated product made from material of various graining at constant wetting intensity $I_n = 0,0062$

Stwierdzono, że wpływ intensywności nawilżania w czasie granulacji również nie jest jednakowy dla wszystkich materiałów. Wpływ tego parametru maleje wraz ze wzrostem wielkości ziaren granulowanych surowców.

W celu oceny wpływu badanych wielkości na skład granulometryczny produktu obliczono momenty zwykłe i centralne rzędu 1–4 funkcji rozkładu ziarnowego surowca i produktu, na podstawie z zależności:



Rys. 3. Wpływ intensywności nawilżania na skład ziarnowy granulatu
 Fig. 3. The effect of wetting intensity on grain composition of the granulated material

$$m_k = \sum_{i=1}^n x_i d_i^k \quad (2)$$

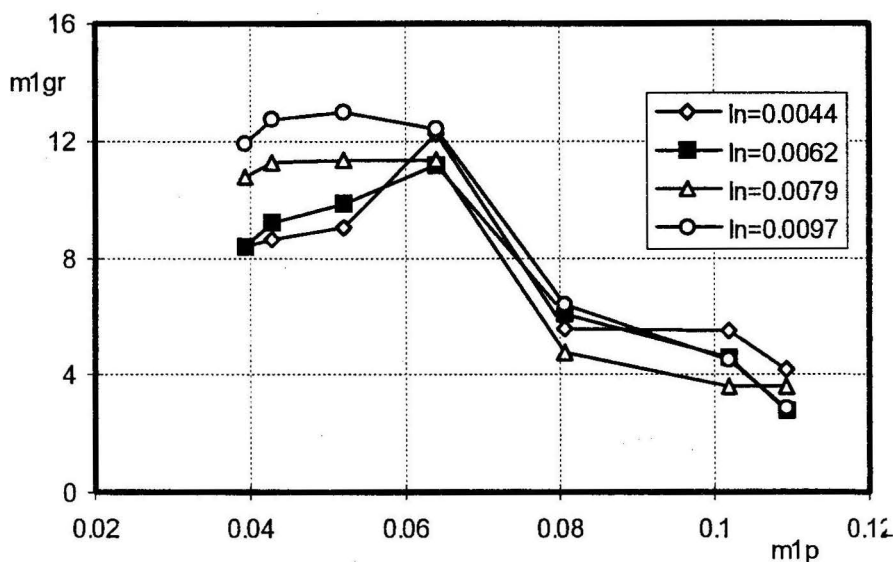
$$M_k = \sum_{i=1}^n x_i (d_i - d_m)^k \quad (3)$$

gdzie:

- m_k – moment zwykły rzędu k ,
- M_k – moment centralny rzędu k ,
- d_i – średnia arytmetyczna klasy ziaren,
- d_m – średnia ważona rozkładu,
- x_i – udział masowy klasy.

Na rysunku 4. przedstawiono zależność momentu m_1 granulatu (m_{1gr}) od m_1 surowca (m_{1pr}) dla różnych intensywności nawilżania ln stosowanych w czasie badań.

Z wykresu tego wynika, że wartość średniej średnicy granulatu wyrażonej momentem m_{1gr} początkowo rośnie, a następnie spada ze wzrostem m_{1pr} . Intensywność nawilżania ma jednoznaczny wpływ tylko dla surowców o najdrobniejszych ziarnach (najmniejsze wartości m_{1pr}). Dla tych materiałów wzrost intensywności nawilżania powoduje powstanie produktu o większych ziarnach (większe m_{1gr}). Dla surowców o większych ziarnach zależności takiej nie zauważono.



Rys. 4. Zależność m_1 granulatu od m_1 proszku dla różnych wartości ln
 Fig. 4. Dependence of m_1 of granulated material on m_1 of powder for different ln values

Otrzymany produkt granulacji można również scharakteryzować za pomocą tzw. stopnia zgranulowania Φ , który oznacza udział masy granulatu otrzymanego w danych warunkach, w całej masie wsadu w bębnie. W pracy przyjęto, że granulatem są ziarna o wielkości powyżej 2 mm, a wszystkie ziarna przechodzące przez sito 2 mm uznano za niezgranulowaną pozostałość. Stopień zgranulowania Φ oznacza więc udział ziaren > 2 mm w całej masie granulowanego wsadu. Tak zdefiniowany stopień granulacji uzależniono od parametrów procesu i uzyskano zależność:

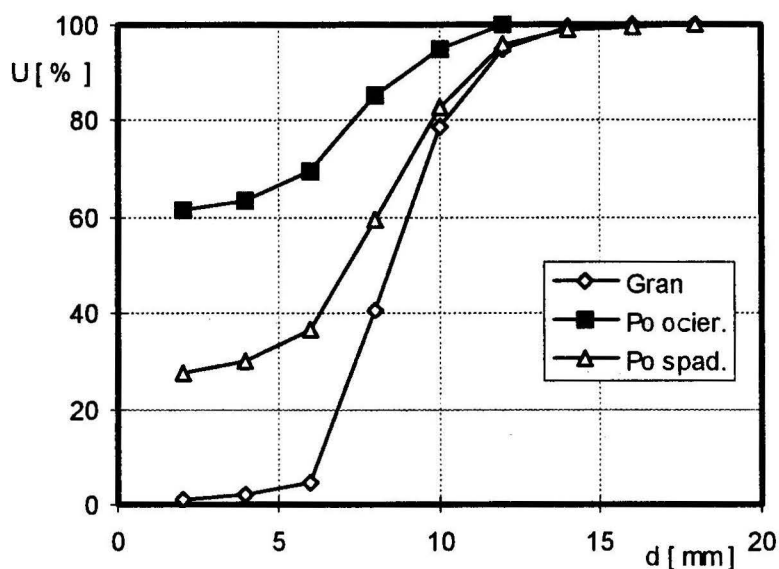
$$\Phi = 0,027m_{1pr}^{-0,88} In^{-0,17} \quad (4)$$

Wynika z niej, że stopień zgranulowania mocno spada ze wzrostem średniej średnicy surowca (m_{1pr}), a nieco wolniej ze wzrostem intensywności nawilżania ln .

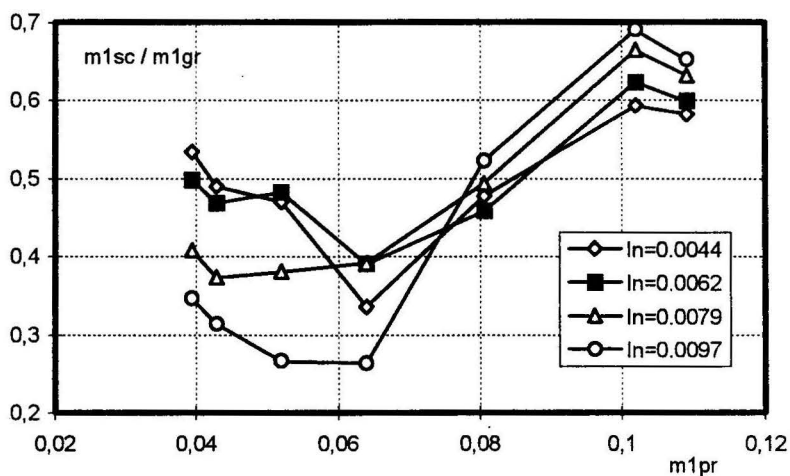
Istotnym parametrem charakteryzującym jakość uzyskanego granulatu są jego właściwości wytrzymałościowe. W pracy dokonano oceny wpływu badanych parametrów na wytrzymałość suchego granulatu, określaną za pomocą testów: na ścieranie i na rozbijanie w wyniku swobodnego spadania. Jako miarę wytrzymałości danego produktu przyjmowano stopień zmiany jego składu granulometrycznego w wyniku danego testu. Przykładowe porównanie krzywych składu ziarnowego produktu przed i po próbach wytrzymałościowych przedstawiono na rys. 5.

Zmianę składu ziarnowego produktu w wyniku danej próby wytrzymałościowej określano za pomocą ilorazu odpowiednich momentów zwykłych pierwszego rzędu krzywych składu ziarnowego – produktu wyjściowego (m_{1gr}), produktu po ścieraniu (m_{1sc}) i produktu po rozbijaniu (m_{1sp}).

Graficzną ilustrację wpływu badanych parametrów na właściwości wytrzymałościowe produktu wyrażone ilorazem m_{1sc}/m_{1g} i m_{1sc}/m_{1gr} przedstawiono na rys. 6 i 7.



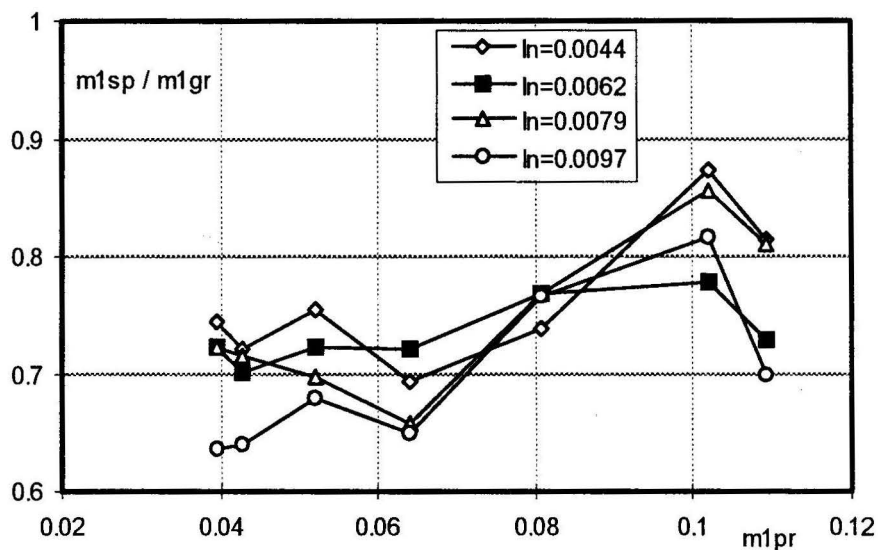
Rys. 5. Porównanie krzywych składu ziarnowego granulatu przed i po próbach wytrzymałościowych
Fig. 5. Comparison of grain composition curves for granulated material prior to and after strength tests



Rys. 6. Zależność odporności na ścieranie granulatu od wartości m_{1pr} .
Fig. 6. Dependence of product resistance to attrition on the value of m_{1pr}

Z wykresów powyższych wynika, że wytrzymałość granulatu, oceniana według obu testów, wyraźnie zależy od wielkości ziaren granulowanego surowca wyrażonej mo-

mentem m_{1pr} . Najwyższą wytrzymałość według obu testów uzyskano dla granulatu wytworzonego z surowca o dużych ziarnach i szerokim składzie ziarnowym (piasek 6). Wpływ intensywności nawilżania jest widoczny i jednoznaczny tylko dla surowców o najmniejszych ziarnach.



Rys. 7. Zależność odporności na rozbijanie granulatu od wartości m_{1pr}
 Fig. 7. Dependence of product resistance to breaking on the value of m_{1pr}

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że istnieje możliwość wytworzenia granulatu z odpadowych piasków szklarskich o różnym uziarnieniu w procesie mokrej granulacji, realizowanej w bębnowym granulatorze przesypowym. Badania wykazały, że skład ziarnowy i właściwości wytrzymałościowe otrzymanego granulatu zależą istotnie od składu granulometrycznego surowca oraz od parametrów nawilżania wsadu w czasie granulacji. Granulat wytworzony z surowców o drobniejszych ziarnach charakteryzował się znacznie większym stopniem zgranulowania oraz węższym składem ziarnowym niż granulat uzyskany z surowców o ziarnach grubszych. Wpływ warunków nawilżania na właściwości granulatu okazał się bardziej istotny dla surowców o drobniejszych ziarnach. Właściwości wytworzonego granulatu można określić i porównywać przy wykorzystaniu momentów krzywych składu granulometrycznego. Porównanie momentów krzywych przed i po próbie wytrzymałościowej pozwala ustalić odporność granulatu otrzymanego w danych warunkach na określony rodzaj obciążeń niszczących oraz jej zależność od parametrów procesu.

Najbardziej wytrzymałe granulki uzyskano dla surowca charakteryzującego się najszerszym składem ziarnowym (piasek 6), dla którego wartość drugiego momentu centralnego (M_2), czyli wariancja miała największą wartość. Stopień zgranulowania tego materiału jak również innych zawierających ziarna powyżej 80 μm był jednak znacznie niższy niż surowców o ziarnach drobniejszych.

LITERATURA

- ASŁANOWICZ M., GLUBA T., KOCHAŃSKI B., STROBIN W. (1986), *Aglomeracja pyłów odpadowych powstających w odlewni*, Przegląd Odlewnictwa 36, 79.
- CHUDONOVA N. M., USATIKOV I. F., SHLYKHOVA T., M. (1990), *Granulation of particulate oxide materials*, Ogneupory (USSR) 30, 335.
- COOPER A. W., (1992), *Slag handling in the ironmaking industry*, Residues & Effluents Process, Int.Symp. San Diego, CA, 377–400.
- GLUBA T., ANTKOWIAK W. (1988), *Effect of wetting on granule abrasion resistance*, Aufbereitungstechnik 2, 76–80.
- GLUBA T., HEIM A., KOCHAŃSKI B. (1990), *Application of the Theory of Moments in the Estimation of Powder Granulation of Different Wettabilities*, Powder handling & processing, 4, 323–326.
- HEIM A., GLUBA T. (1984), *Przyrost zagęszczenia ziaren w granulkach w procesie mokrej granulacji bębnowej*, Inż. Chem. i Proc., 5, 2, 251–264.
- HEIM A., GLUBA T., KOCHAŃSKI B. (1995), *Granulacja aglomeracyjna drobnoziarnistych odpadów przemysłu metalurgicznego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 29, 135–143.
- LITSTER J. D., WATERS A. G., NICOL S. K., (1986), *A model for predicting the size distribution of product from a granulating drum*, Trans. ISIJ, 26, 1036–1044.
- LITSTER J. D., WATERS A. G. (1990), *Kinetics of iron ore sinter feed granulation*, Powder Technology, 62, 125–134.

Gluba T., Obraniak A., (1990), The analysis of some granulation conditions of glass-making sands, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 159–165 (Polish text)

The granulability of glass-making sands of different grain composition was analysed. Investigations were carried out in a batch granulator 0.23 m in diameter and 0.28 m long at a constant rotational speed of the drum 0.5 s^{-1} and constant feeding of the apparatus with granular material equal 0.1 the inner volume. The process of granulation was carried out batch-wise at a constant moisture content of the feed but at variable conditions of feed wetting (with 5% aqueous NaCl solution). The effect of process conditions on the grain composition and mechanical properties of the granulated product obtained from particular fine-grained raw materials were estimated. The mechanical properties were analysed using the tests for attrition and breaking due to free falling from a specified height.

Teresa SUDOL^{*}, Teresa FARBISZEWSKA^{*},
Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER^{**}, Beata CWALINA^{***}

IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH W GRUNCIE PRZED I PO PROCESIE BIODEGRADACJI

Przedstawiono wyniki analizy jakościowej i ilościowej próbek przed i po procesie biodegradacji związków ropopochodnych zawartych w gruncie. Badania prowadzono metodą kolumnowej chromatografii cieczowej, chromatografii gazowej, spektrometrii IR i ¹HNMR. Stwierdzono, że w ciągu 7 dni biodegradacji uległo 59% związków ropopochodnych, a węglowodory frakcji pośrednich są znacznie mniej podatne na biodegradację niż węglowodory *n*-parafinowe.

WPROWADZENIE

Różnorodne węglowodory, będące głównymi składnikami materiałów pędnych i paliw, stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Światowe zużycie ropy naftowej – jako źródła tych produktów – wzrasta, powodując, że prawdopodobieństwo skażeń wody i gleby w wyniku katastrof, działań wojennych itd. stale rośnie. Trudne do uniknięcia są także mniejsze, ale bardziej powszechne awarie na stacjach poboru paliwa, kolizje samochodów i niekontrolowane wycieki podczas eksploatacji różnych środków transportowych. Równie groźne są skażenia w okolicy szybów naftowych, związane z wydobyciem ropy naftowej.

Perspektywy ograniczenia tych zagrożeń, wynikających z rozprzestrzeniania się składników mieszanin ropopochodnych w środowisku człowieka, nieznacznie się poprawiają w ostatnich latach, ponieważ poza mechanicznymi metodami oczyszczania gruntów duże nadzieje wiąże się z biodegradacją węglowodorów za pomocą bakterii.

Bakterie utylizujące węglowodory stanowią od 0,1% do 10% populacji bakterii obecnych w środowisku (Gawrońska H. i in. 1994). Liczne badania dowodzą dużej możliwości zastosowania mikroorganizmów do mineralizacji węglowodorów w środowisku glebowym (Siuta J. 1994, Hollerbach A. i in. 1993). Tempo przemian

^{*} Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-291 Opole, ul. Oleska 48.

^{**} Uniwersytet Opolski, Katedra Inżynierii Procesowej, 45-365 Opole, ul. Dmowskiego 7–9.

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

składników ropopochodnych metodą biodegradacji zależy od zasobności gleby w składniki pokarmowe, jej odczynu, stosunków powietrzno-wodnych, temperatury i naświetlenia (Przedwojski R. i in. 1977). Jednym z problemów, który pojawia się po skażeniu gruntów produktami ropopochodnymi jest ocena stopnia skażenia środowiska. Należy przy niej wziąć pod uwagę nie tylko ilość, ale także skład czynnika zanieczyszczającego. Proste metody analityczne nie są już wystarczające, ponieważ nie pozwalają na określenie składu niezwykle złożonych mieszanin węglowodorów alifatycznych, naftenowych i aromatycznych występujących w produktach ropopochodnych. Wykorzystuje się tu sprzężenie metod chromatograficznych, spektroskopowych i testów biologicznych.

W badaniach zanieczyszczenia gleb związkami ropopochodnymi stosuje się również oksyreaktywną analizę termiczną (Cebulak S.J. i in. 1994).

Kolejnym problemem podczas analizy jest metodyka przygotowania próbki, tj. sposób wydzielania produktów naftowych z zanieczyszczonej gleby w zależności od rodzaju zanieczyszczenia oraz stopnia wilgotności gruntu. Możliwe są różne sposoby postępowania (Zakrzewski A. i in. 1994). W przypadku mocno zawilgoconej gleby, zanieczyszczonej benzyną oraz innymi związkami o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia (do 200 °C), można zastosować metody destylacji z parą wodną (Gurka D.F. 1982). Do zanieczyszczeń zawierających węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych lub wrzących w temperaturze powyżej 200 °C stosuje się metodę ekstrakcji rozpuszczalnikami lub metodę chromatografii kolumnowej (Fowle P.J.A. i in. 1986).

Badania nasze, prowadzone wspólnie z firmą „EKO-BAU”, polegały na wyizolowaniu z badanych próbek gruntu i zagęszczeniu ekstraktów substancji ropopochodnych przed i po biodegradacji oraz przeprowadzeniu kompleksowej analizy jakościowej i ilościowej tych próbek z zastosowaniem metod kolumnowej chromatografii ciekowej, chromatografii gazowej, spektrometrii IR i ¹HNMR.

APARATURA I WARUNKI POMIARÓW

Do analizy zanieczyszczeń gruntu stosowano następujące metody instrumentalne:

- kolumnowa chromatografia ciekowa,
- chromatografia gazowa (GC),
- spektroskopia w podczerwieni (IR),
- spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (¹HNMR).

Metodę klasycznej, kolumnowej chromatografii ciekowej próbowano zastosować do wstępnego rozdzielania badanych mieszanin na frakcje węglowodorów o różnej budowie. Rozdział prowadzono w kolumnie długości 1 m i średnicy 8 mm, wypełnionej żelem krzemionkowym o uziarnieniu 150/75 µm. Jako eluenty stoso-

wano kolejno: *n*-heksan, benzen, chloroform i metanol w ilości 2l. Otrzymane frakcje zagęszczono do objętości 1 ml i analizowano metodą chromatografii gazowej (GC) oraz spektroskopii IR i ¹HNMR.

Do analiz metodą chromatografii gazowej zastosowano aparat firmy Hewlett-Packard, model 5890/2, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny i mini-komputer do obróbki wyników.

Rozdział chromatograficzny prowadzono w kwarcowej kolumnie kapilarnej o wymiarach 25 mm×0,32 mm, ze związaną fazą stacjonarną HP-5 (grubość filmu 0,17 mm). Próbkę dozowano metodą „on column”, to znaczy na zimno, bezpośrednio do kolumny.

Analiza przebiegała z programowaniem temperatury. Temperatura początkowa wynosiła 60 °C, szybkość programowania termostatu kolumn 10 °C/min, a temperatura końcowa 280 °C. Temperatura detektora wynosiła 280 °C. Szybkość przepływu gazu nośnego (helu) utrzymywano na poziomie 2 cm³/min.

W badaniach metodą spektrometrii ¹HNMR posługiwano się przyrządem firmy Tesla, model BS 567A produkcji czechosłowackiej, pracującym przy częstotliwości nominalnej 100 MHz. Rozpuszczalnikiem użytym do analizy próbki był deuterowany chloroform CDCl₃. Jako wzorzec do określenia przesunięć chemicznych zastosowano tetrametylosilan (TMS).

Do analizy metodą spektrometrii IR wykorzystano aparat firmy Analytical model PU-9800 FT-IR Spectrometer. Próbkę badano w formie filmu naniesionego na kryształ soli kuchennej w zakresie liczb falowych 4000–750 cm⁻¹.

METODYKA BADAŃ

Analizę próbek gruntu wykonano przed i po procesie biodegradacji. Próbkę gruntu pobrano ze stacji CPN, w której nastąpiła awaria zbiornika. Był to grunt o strukturze piaszczystej (sypkiej), o bardzo małej zawartości substancji ilastych.

Pobrane próbki gruntu poddano biodegradacji mikroflorą wyizolowaną wcześniej z tego gruntu i poddaną adaptacji do dużych stężeń substancji ropopochodnych.

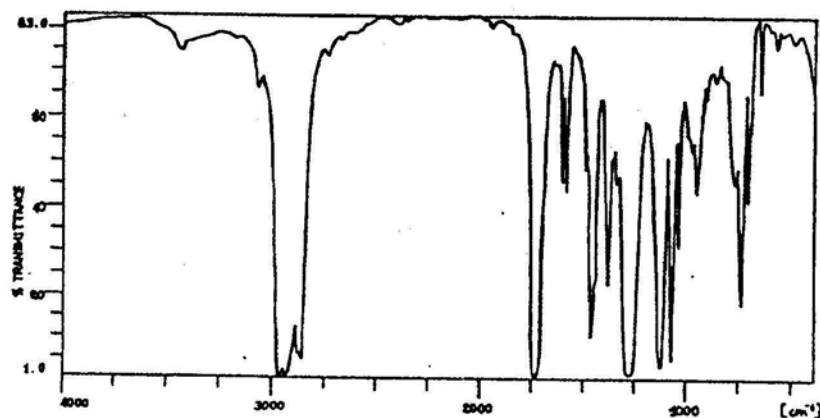
Proces biodegradacji prowadzono w temperaturze pokojowej, w napowietrzanych układach potrójnych, które zawierały po 100 g zanieczyszczonego gruntu i po 100 g pożywki płynnej, zaszczipionej siedmiodniową hodowlą wyizolowanej mikroflory. Równocześnie ustawiono identyczne układy kontrolne, do których w miejsce mikroorganizmów wprowadzono tymol jako substancję bakteriostatyczną. Czas prowadzenia procesu wynosił 7 dni. Próbkę gruntu ekstrahowano chloroformem w aparatach Soxhleta i analizowano metodami chromatograficznymi oraz spektroskopowymi.

WYNIKI POMIARÓW

Otrzymane widma i chromatogramy wskazywały na złożony skład badanych ekstraktów. W celu wyizolowania grup związków o podobnym charakterze chemicznym jeden z ekstraktów próbowano rozdzielić metodą klasycznej cieczonej chromatografii kolumnowej, stosując gradientową elucję (kolejność rozpuszczalników: *n*-heksan, benzen, chloroform, metanol). Okazało się jednak, że skład odbieranych kolejno frakcji zmieniał się w sposób nieznaczny, co może świadczyć o podobieństwie budowy składników mieszaniny albo o zbyt niskiej sprawności użytej kolumny.

Podobieństwo składu odbieranych frakcji wykazały ich widma IR i NMR.

W związku z tym analizie poddawano ekstrakty chloroformowe w całości, metodami IR, NMR i GC.



Rys. 1. Widmo IR badanych próbek po biodegradacji
Fig. 1. IR spectrum of tested samples after biodegradation process

Sygnały obecne w widmie IR po biodegradacji (rys. 1) wskazują, że zasadniczymi składnikami badanej próbki są węglowodory alifatyczne i aromatyczne z dużą przewagą tych pierwszych. Charakterystyczne pasma absorpcyjne, występujące w omawianym widmie i przyporządkowane im najbardziej prawdopodobne elementy strukturalne analizowanych związków ujęto w tabeli 1.

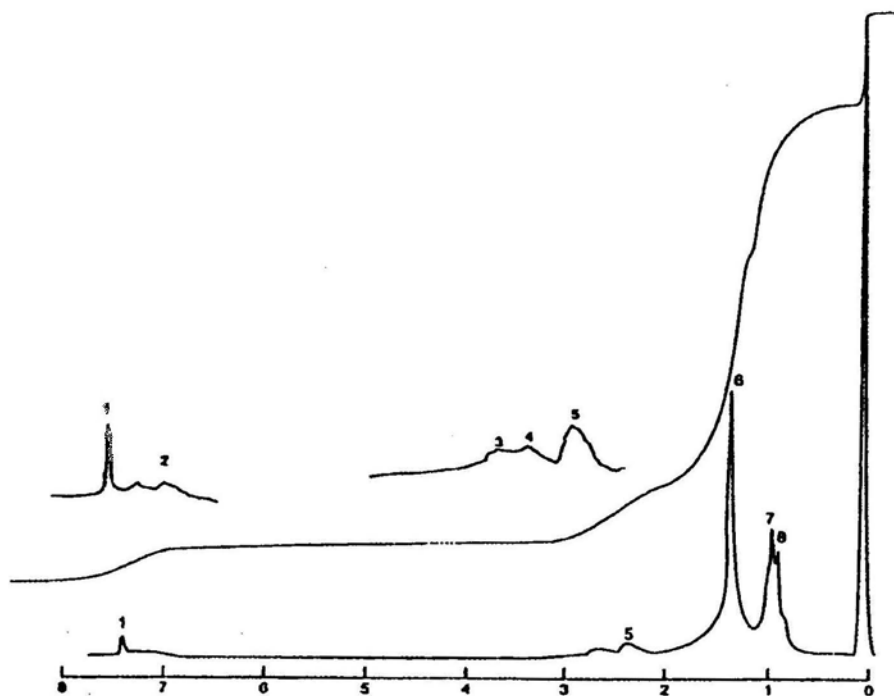
Widmo IR przed biodegradacją wykazywało występowanie tych samych paliw, z wyjątkiem pikę o liczbie falowej 1729 cm^{-1} . Pasma to może świadczyć, że nastąpiło częściowe utlenienie węglowodorów w glebie pod działaniem mikroflory. Absorbancja przy tej liczbie falowej jest dość duża, jednak biorąc pod uwagę wysoki współczynnik absorpcji, towarzyszący drganiom grup karbonylowych, ich zawartość nie jest zbyt wysoka.

Widmo NMR (rys. 2) nie wykazuje obecności grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu, a jedynie obecność protonów związanych z „parafinowymi”,

„olefinowymi” i „aromatycznymi” atomami węgla. Dystrybucję atomów wodoru w tej próbce ilustruje tabela 2.

Tabela 1. Charakterystyczne pasma w widmie IR badanych próbek
Characteristic bands in samples IR spectrum

Liczba falowa [cm^{-1}]	Rodzaj drgania	Elementy strukturalne
3069	rozcz. C-H	układy aromatyczne, =C-H
2925, 2855	rozcz. C-H (sym. i asym.)	Ar-CH ₃ lub CH ₂ w cykloalkanach
(1729)	rozcz. C=O	(ketony, kwasy karboksylowe)
1073-1274	rozcz. szkieletowe C-C	łańcuchy węglowodorowe
1450, 1599	rozcz. C=C	układy aromatyczne
1463	def. asym. C-H	CH ₃ , CH ₂
1380	def. sym. C-H	CH ₃
743	def. C-H	skondensowane układy aromatyczne



Rys. 2. Widmo ¹H NMR badanych próbek przed biodegradacją
Fig. 2. ¹H NMR spectrum of tested samples before biodegradation process

Tabela 2. Dystrybucja atomów wodoru w badanych próbkach
Hydrogen atoms distribution in tested samples

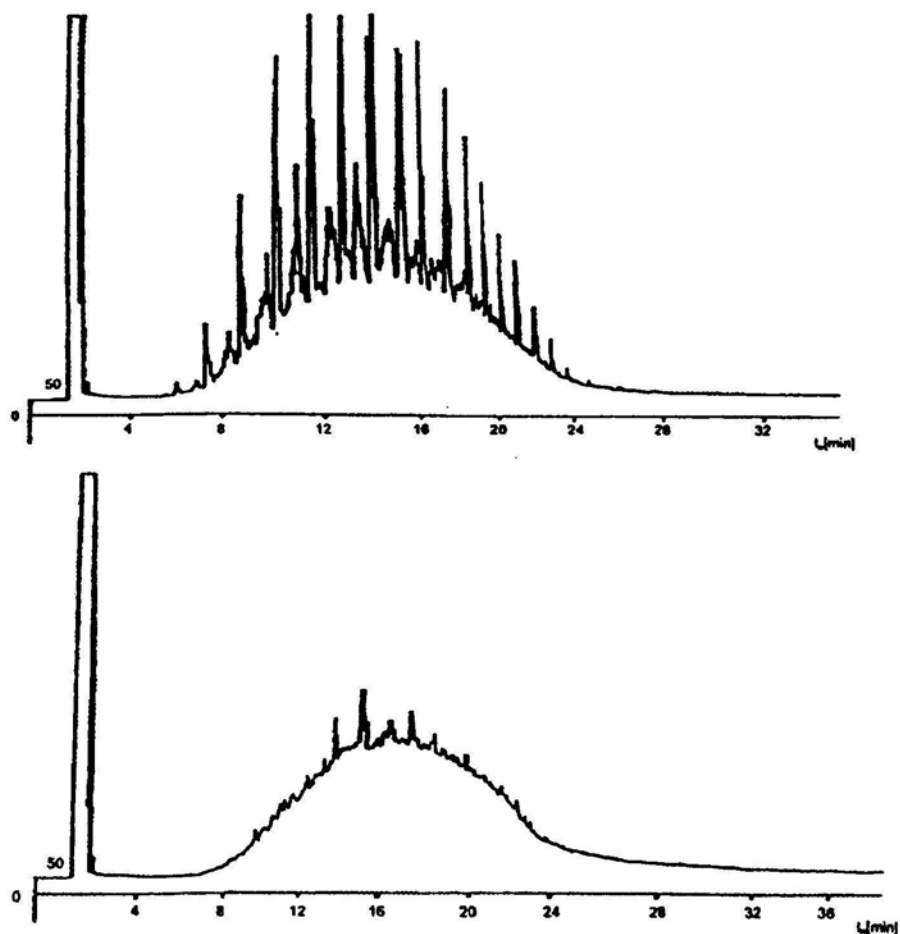
Pozycja protonu	Przesunięcie chemiczne, ppm	Udział procentowy	
		piasek przed biodegradacją	piasek po biodegradacji
H _γ (-CH ₃)	<1,1	27,4	28,8
H _β (-CH ₂ -, -CH-)	1,1 -1,8	46,6	53,0
H _α (Ar-CH ₃)	1,8 -3,2	4,5	13,6
H _{ol} (C=CH)	4,3 -5,8	9,2	-
H _{ar} (Ar-H)	>6,7	12,3	4,5

Analiza chromatograficzna wskazuje, że dominujące w badanej mieszaninie przed biodegradacją są węglowodory *n*-parafinowe. Zawartość węglowodorów *n*-parafinowych po biodegradacji wyraźnie maleje, a do C₁₃ całkowicie znika. Zawartość izoparafin i związków aromatycznych nieznacznie rośnie (rys.3, tab.3).

Tabela 3. Skład mieszanin węglowodorów przed i po biodegradacji
Hydrocarbons mixture composition before and after the biodegradation process

Węglowódór	Masa na 1 kg piasku próby 1, g	Masa na 1 kg piasku próby 2, g	Węglowódór	Masa na 1 kg piasku próby 1, g	Masa na 1 kg piasku próby 2, g
C11	0,01	-	*-C20	0,26	0,25
*-C11	0,02	-	C12	0,21	0,09
C12	0,08	-	*-C21	0,12	0,07
*-C12	0,19	-	C22	0,12	0,04
C13	0,25	-	*-C22	0,03	0,06
*-C13	0,56	0,08	C23	0,08	0,01
C14	0,53	0,09	*-C23	0,00	0,01
*-C14	0,84	0,29	C24	0,06	0,00
C15	0,57	0,07	*-C24	0,00	0,00
*-C15	0,92	0,42	C25	0,04	-
C16	0,49	0,22	*-C25	0,01	0,00
*-C16	0,95	0,51	C26	0,02	0,00
C17	0,69	0,19	*-C26	-	0,00
*-C17	0,65	0,54	C27	0,01	0,00
C18	0,65	0,09	C28	0,01	-
*-C18	0,50	0,55	C29	0,00	-
C19	0,48	0,14	Suma		1,00
*-C19	0,38	0,31	<i>n</i> -parafin	4,63	3,10
C20	0,32	0,05	*-frakcji pośrednich	5,44	

Do identyfikacji związków aromatycznych zastosowano system indeksów PAH (Lee L. i in. 1979). Na podstawie obliczonych indeksów PAH przyporządkowano im najbardziej prawdopodobne typy związków aromatycznych, a są to: di-, trime-, tylaftalelny, metylofluoreny, fenyloantraceny, fluoranten, metyloflaranteny, piren, metylopireny.



Rys. 3. Chromatogramy mieszanin węglowodorów przed i po biodegradacji
Fig. 3. Chromatograms of hydrocarbons mixture
before and after the biodegradation process

W analizie chromatograficznej zastosowano kolumnę o niskiej polarności. Z tego względu węglowodory eluują w kolejności temperatur wrzenia. Znajomość temperatur wrzenia zlokalizowanych na chromatogramie *n*-parafin pozwala określić temperatury wrzenia węglowodorów frakcji pośrednich. Obliczenia wykonano, sumując zawartości kolejnych pojawiających się na chromatogramie węglowodorów. Analiza chromatograficzna wykazała, że 50% związków zawartych w ekstraktach

gruntu pojawia się (wrze) w temperaturze do 183 °C, 90% do 220 °C, reszta związków do 280°C. Powyższe dane wskazują, że w skład związków ropopochodnych, zanieczyszczających badany grunt, nie wchodzi benzyna lekka, występują natomiast w nich paliwa ciężkie. W omawianym procesie biodegradacji ogólna zawartość węglowodorów *n*-parafinowych uległa zmniejszeniu z 4,63 g/kg gruntu do 1,00 g/kg gruntu, a frakcji pośrednich z 5,44 g/kg gruntu do 3,10 g/kg gruntu.

WNIOSKI

1. Grunt, zanieczyszczony w wyniku awarii na stacji CPN, stanowi złożoną mieszaninę węglowodorów alifatycznych i węglowodorów aromatycznych. Długość łańcuchów *n*-parafin sięga C₂₉. Obecne są też frakcje pośrednie pomiędzy kolejnymi *n*-parafinami do *C₂₆. Frakcje pośrednie to przypuszczalnie węglowodory alifatyczne rozgałęzione oraz węglowodory aromatyczne.

2. Analiza wykazała, że w omawianym procesie, w ciągu 7 dni biodegradacji uległo 59% związków ropopochodnych.

3. Węglowodory frakcji pośrednich są znacznie mniej podatne na biodegradację niż węglowodory *n*-parafinowe.

LITERATURA

- BARTLE K. D., MARTIN T. G., WILLIAMS D. F. (1975), *Fuel* **54**, 226.
- CEBULAK S. J., PACHA J., SZEJA W. (1994), *Analiza termiczna w badaniach zanieczyszczenia gleb związkami ropopochodnymi*, Ogólnopolskie sympozjum naukowe, Karwice, 24–31.
- FOWLIE P. J. A., BULMAN T. L. (1986), *Anal. Chem.* **58**, 721.
- GAWROŃSKA H., GÓRSKI W., OSTASZEWSKI W. (1994), *Problemy biodegradowalności olejów silnikowych*, Ogólnopolskie sympozjum naukowe, Karwice, 46–52.
- GURKA D. F., BETOWSKI L. D. (1982), *Anal. Chem.* **54**, 1819.
- HETPER J. SUDOL T., KOSSAKOWSKI A. (1993), *Badania strukturalne składników odpadów produkcyjnych kopalni „Walenty”*, Sprawozdanie z prac zleconych przez IETU w Karowicach, WSP Opole.
- HOLLERBACH A., KASSNER H., TESCHNER M. (1993), *Chemical and microbiological studies on petroleum contaminated soils after two years of biotreatment*, Biohydrometall. Technol., Proc. Int. Biohydrometall. Symp. 2, 365–737.
- LEE L., VASSILAROS L. (1979), *Anal. Chem.* **51**, 768.
- PRZEDWOJSKI R., RYTELEWSKI J., MAĆKIEWICZ J. (1977), *Próby ustalenia metod rekultywacji gleb skażonych ropą naftową*, Symp. Naukowe, Płock, 39–43.
- SIUTA J. (1994), *Podstawy biologicznego rozkładu ropopochodnych składników w glebach i odpadach*, Ogólnopolskie sympozjum naukowe, Karwice, 1–13.
- ZAKRZEWSKI A., GACA J. (1994), *Niekontrolowane wycieki paliw a środowisko*, Ogólnopolskie sympozjum naukowe, Karwice.

Sudol T., Farbiszevska T., Farbiszevska-Bajer J., Cwalina B., (1996), An identification of oil-derived substances in soil before and after their biodegradation, *Physico-chemical Problems of Mineral processing*, 30, 167–175 (Polish text).

The results of qualitative and quantitative analysis of soil samples before and after biodegradation process were presented. It was found that during 7 days 59% of hydrocarbons were degraded. The investigation was made by means of liquid and gas chromatography and IR and ¹HNMR spectrometry.

Jan HUPKA*, Barbara WAWRZACZ*

BADANIE EFEKTYWNOŚCI UWALNIANIA OLEJU Z GRUNTU W WARUNKACH STATYCZNYCH

Zastosowano ługowanie w warunkach statycznych w oryginalnym układzie badawczym do oceny podatności oleju na separację z modelowych próbek zanieczyszczonego gruntu. Zaobserwowano, że próbki zaolejonej ziemi uwalniały olej w kontakcie z alkaliczną fazą wodną o $\text{pH} = 10,5$. Szybkość uwalniania oleju w temperaturze $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ była od 2 do 7 razy większa niż dla $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, w zależności od rodzaju oleju, stężenia substancji powierzchniowo-czynnych (SPC) i wielkości ziaren piasku. Efektywność wydzielania oleju była odwrotnie proporcjonalna do czasu kondycjonowania piasku z olejem oraz uwarunkowana dostatecznie wysokim stężeniem SPC w fazie wodnej, co najmniej 1% wag. dla badanego układu doświadczalnego.

WPROWADZENIE

Separację oleju z gleby lub gruntu za pomocą przemywania prowadzi się w wypadku zanieczyszczenia terenów rekreacyjnych lub plaży i przy bliskości ujęć wody pitnej, a także w razie braku możliwości zastosowania metod biologicznych. W pewnych okolicznościach obróbki zanieczyszczonego gruntu rozkład biologiczny może być poprzedzony ługowaniem fazą wodną. Hankel i współautorzy podkreślili istotę sił mechanicznych do przezwyciężenia sił adhezji podczas obróbki zanieczyszczonej gleby (Hankel et al. 1992), zaś Morris i współautorzy wykazali, że fazę olejową (ściśle: emulsję wody w oleju) można niemal całkowicie usunąć z piasku morskiego za pomocą przemywania wodą morską w bębnie mieszarki betonu, dodając tylko naftę (Morris et al. 1986).

Nie mniej istotnym zadaniem podczas rekultywacji zanieczyszczonych gruntów, zarówno metodą wydobywania i przemywania w mieszalnikach, jak i przemywania *in situ*, jest uwzględnienie warunków termodynamicznych separacji oleju od cząstek mineralnych. Fizykochemiczne uwarunkowania procesu przemywania gruntu są szeroko dyskutowane w literaturze (Schneider 1992; Sobisch et al. 1995; Clarke et al. 1991; Liu i Roy 1992; Martel et al. 1993; Wawrzacz et al. 1994), jakkolwiek brak jest dogodnej metody eksperymentalnej do oceny podatności badanego układu na separację.

W obecnej pracy metodę ługowania zaolejonego piasku w warunkach statycznych („stagnant digestion”) przeprowadzono w oryginalnej, a zarazem prostej aparaturze

* Katedra Technologii Chemicznej, Politechnika Gdańska, 80-952 Gdańsk.

laboratoryjnej. Analizuje się w niej oddziaływania międzyfazowe wieloziarnowych próbek, a nie pojedynczych ziaren. Zastosowana metoda pozwala dobrać parametry procesowe na podstawie badań laboratoryjnych i jednocześnie uwzględnić warunki naturalne prowadzenia procesu, takie jak wielkość i szorstkość ziaren, porowatość gruntu, działanie sił kapilarnych i zdolność zwilżania ziaren mineralnych przez olej.

METODYKA BADAWCZA

Badania kinetyki separacji faz przeprowadzono dla próbek piasku i mikrokulek szklanych. Stosowano piasek o gęstości 2550 kg/m^3 i składzie frakcyjnym podanym w tabeli 1. Analiza petrograficzna wykazała przeważającą obecność ziarn kwarcu z otoczką limonitową, pojedynczych okruchów skaleni, licznych okruchów skał magmowych oraz wapieni. Rentgenogram frakcji pylistej $d < 0,071 \text{ mm}$ potwierdza przewagę kwarcu w próbce. Pozostałe fazy krystaliczne stwierdzone na rentgenogramie, to kalcyt, dolomit i skaleni. Dla trzykrotnie wyższej czułości stwierdzono obecność niewielkich ilości illitu i kaolinitu. Mikrokulki szklane o gęstości $2400\text{--}2600 \text{ kg/m}^3$ i granulacji $0,125\text{--}0,850 \text{ mm}$ są chemicznie obojętne i stanowią bezpostaciową fazę szklistą.

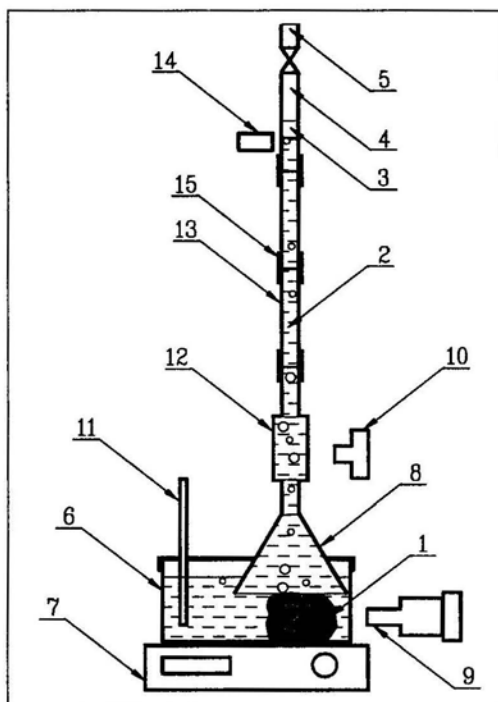
Tabela 1. Skład granulometryczny ziaren piasku
Sand grain size distribution

Średnica oczek sita mm	Udział wagowy ziaren %
>2	
1-2	9,1
0,8-1	5,8
0,5-0,8	19,4
0,4-0,5	13,2
0,25-0,4	24,1
0,16-0,25	14,7
0,071-0,16	9,5
<0,07	13,5

Fazę olejową stanowił olej silnikowy „Lux 10” o lepkości $126 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i gęstości 890 kg/m^3 w $20 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz olej napędowy o lepkości $1,45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i gęstości 826 kg/m^3 w $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Fazę wodną stanowił roztwór węgla sodu o $\text{pH} = 10,5 \pm 0,2$. Spadki pH spowodowane absorpcją dwutlenku węgla z powietrza kompensowano dodając znane ilości stałego węgla sodu. Jako substancji powierzchniowo-czynnej używano dodecylosiarczanu sodu.

Wyflukany i wysuszony w temperaturze $60 \text{ }^\circ\text{C}$ piasek został po kilku dniach zmieszany z olejem i pozostawiony na okres od 1 dnia do 3 miesięcy. Świeżo zmieszany

piasek z olejem zawierał $11,5 \pm 0,5\%$ wody i $9,5 \pm 0,3\%$ oleju. Piasek sezonowany 3 miesiące utracił nieco wody (do $9,0 \pm 0,2\%$). Równomierność wysycenia piasku olejem i wodą badano stosując ekstrakcję toluenem w aparacie Dean-Starka. Fluktuacje składu były mniejsze niż 6%, dlatego mieszaninę uznano za jednorodną. Badania kinetyki separacji polegały na pomiarze objętości wydzielonego gazu i oleju z modelowej próbki gruntu. Każde ługowanie powtórzono przynajmniej trzy razy, a prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z kilku pomiarów. Do badań wykorzystano układ pomiarowy przedstawiony na rys. 1, opisany wcześniej (Hupka i Wawrzacz 1996).



Rys. 1. Zestaw laboratoryjny do ługowania/wypierania w warunkach równowagi (stagnant digestion): 1 – próbka; 2 – faza wodna; 3 – faza olejowa; 4 – faza gazowa; 5 – do próżni; 6 – pojemnik do ługowania; 7 – podgrzewacz; 8 – lejek; 9 – mikroskop z aparatem fotograficznym lub kamerą video; 10 – aparat fotograficzny; 11 – czujniki (pH, temperatura); 12 – cęła z płaską ścianką; 13 – kalibrowana rurka złożona z segmentów; 14 – lupa; 15 – przezroczysty wąż łączący segmenty

Fig. 1. Experimental set-up used for stagnant digestion of oily soil or sludge.

- 1 – soil/sludge sample; 2 – aqueous phase; 3 – oil; 4 – gas phase; 5 – to vacuum; 6 – contacting vessel; 7 – thermostat; 8 – funnel; 9 – microscope with photo camera or video camera; 10 – photo camera; 11 – sensors (pH, temperature); 12 – cell with flat wall; 13 – calibrated collecting tube composed of easily detachable segments; 14 – magnifying lens; 15 – transparent tubing joining collecting tube segments

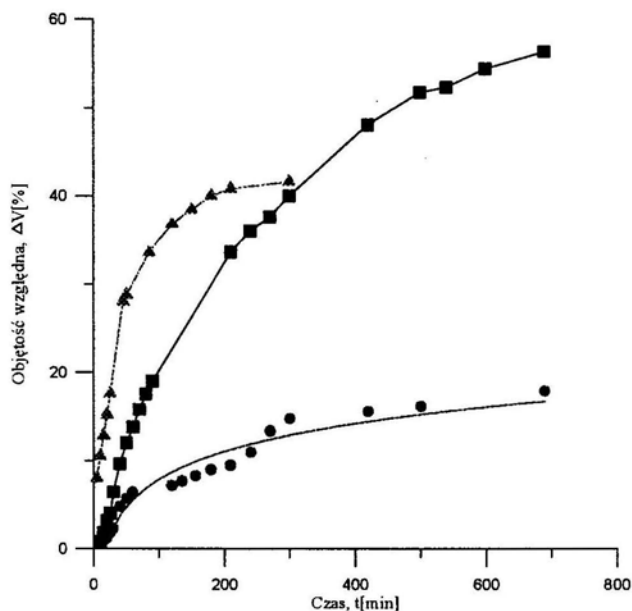
Podstawowymi elementami układu pomiarowego są: celka do separacji faz oraz lejek zakończony rurką pomiarową, podzieloną na segmenty. Pojemność rurki można zmieniać, używając różnej liczby segmentów, w zależności od przewidywanej sumarycznej objętości uwalnianego gazu i oleju. Celkę pomiarową oraz lejek z kalibrowaną rurką napelnia się fazą wodną, podłączając rurkę do próżni. Próbkę modelowe gruntu w kształcie ściętego stożka o średnicy podstawy 5 cm, średnicy górnej podstawy 3,5 cm i wysokości 2,5 cm, o masie 50 g, gęstości nasypowej 1650 kg/m^3 i porowatości 11,5% umieszczano w celce pod lejkiem w taki sposób, aby powietrze nie dostało się pod lejek. W trakcie procesu roztwór w rurce miarowej jest wypierany przez gaz oraz fazę olejową, które są uwalniane z badanej próbki. Termostat umożliwia prowadzenie badań w temperaturach wyższych od otoczenia z dokładnością do $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Obserwacje mikroskopowe zarówno próbki gleby, jak i powierzchni międzyfazowej w kalibrowanej rurce pozwoliły na śledzenie formowania się kropelek olejowych, ocenę zwilżalności powierzchni próbki przez roztwór wodny na podstawie sposobu uwalniania kropelek, pomiaru czasu koalescencji kropelek olejowych, a także pomiaru średnic uwalnianych pęcherzyków gazu i kropelek oleju.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań szybkości uwalniania oleju z modelowych próbek gruntu przedstawiono na rys. 2–7. Wstępne badania wykonano z wykorzystaniem kulek szklanych jako materiału o bardziej zdefiniowanym składzie granulometrycznym i właściwościach powierzchni. Z wykresu na rys. 2 wynika, że dla tych samych warunków przygotowania i lugowania zaolejonych próbek kulki szklane nieco szybciej uwalniały olej niż piasek kwarcowy, co mogło wynikać z ponad 10% udziału wagowego ziaren piasku o średnicy poniżej 0,16 mm, a zarazem szorstkości i braku sferyczności ziaren piasku. Zdolności zwilżania przez olej zarówno piasku, jak i kulek szklanych, wyznaczone za pomocą pomiaru wysokości wzniesienia kapilarnego, były porównywalne. Negatywny wpływ drobnych frakcji piasku potwierdza przebieg krzywej dla ziaren piasku mniejszych od 0,16 mm. Na kolejnych wykresach przedstawiono efekty uwalniania oleju wyłącznie dla piasku.

Obserwacje mikroskopowe ujawniły, że w czasie pierwszych kilku minut cała powierzchnia próbki pokrywa się formującymi się kropelkami oleju, które w temperaturze 50°C oraz dla 2,5% stężenia surfaktantu szybko przyjmują kształt sferyczny i są uwalniane. W początkowej fazie procesu uwalniane są pęcherzyki gazu otoczone filmem olejowym oraz przylegające do oleju drobne ziarna piasku. Fazę gazową stanowiło powietrze z minimalną zawartością par węglowodorów. Przed koalescencją kropelek i pęcherzyków z fazą olejową zebraną w rurce miarowej, części mineralne opadają na dno. Czas koalescencji kropelek olejowych wynosił na początku procesu od 15 do 30 min (zależnie od stężenia SPC). Po około 4 h prowadzenia procesu, i niezależnie od temperatury, uwalniane krople oleju są pozbawione części mineralnych, natomiast czas koalescencji kropli wzrasta do 24 h.

Z przebiegu krzywej na rys. 2 dla piasku o składzie granulometrycznym podanym w tabeli 1, 5% objętości względnej uwolnionego oleju uzyskuje się już po 30 min, – 10% po 45 min, a 20% po 100 min. Po 12 godzinach trwania procesu uzyskano ok. 60% oleju. Przyrost objętości oleju w czasie malał, ale nie spadł do zera. W trakcie prowadzenia ługowania próbka rozpadła się w czasie pierwszych 30 minut, po czym kształt zewnętrzny nie ulegał już zmianie.



Rys. 2. Wpływ rodzaju ciała stałego na kinetykę separacji oleju „Lux 10”

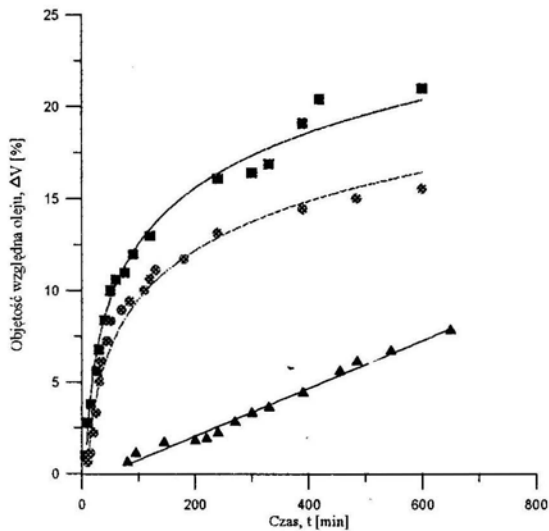
w temperaturze 50 °C i stężeniu SPC 2,5% wag. Czas kondycjonowania próbek: 2 dni;

– Δ kulki szklane, – ■ piasek o uziarnieniu wg tabeli 1, – ● piasek o średnicy ziaren $d < 0,16$ mm

Fig. 2. Influence of kind of solids on separation kinetics of „Lux 10” oil (temperature 50 °C, surfactant concentration 2.5 wt.%, sample conditioning time 2 days)

– Δ glass beads, – ■ sand; size distribution according to table 1, – ● sand; grain size $d < 0.16$ mm

Wpływ stężenia SPC na proces przedstawiono na rys. 3. Zaolejone próbki piasku umieszczono w alkalicznych roztworach substancji powierzchniowo-czynnych o stężeniu 0,5, 1,0 i 2,5% wag. Ługowanie prowadzono w 50 °C. Krzywe dla 1% i 2,5% SPC mają podobny przebieg, przy czym dla wyższego stężenia surfaktantu większy jest odzysk oleju. Dla roztworu 0,5% wag. proces ługowania jest nieefektywny, ponieważ pierwsze krople oleju pojawiają się dopiero po 80 min od chwili umieszczenia próbki w roztworze, a 5% objętości względnej uwolnionego oleju uzyskuje się po 7.5 h (450 min) od chwili rozpoczęcia procesu. Według Oma i współautorów, efektywne przemywanie gleby uzyskano dla 2,5% wag. roztworów dodecylosiarczanu sodu (Oma et al. 1993). Jeśli olej miałby ulegać solubilizacji, stężenia SPC powinny być kilkakrotnie większe (Martel et al. 1993).

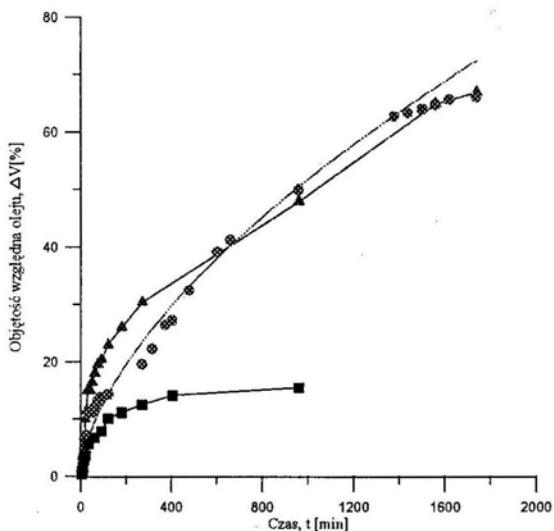


Rys. 3. Wpływ stężenia SPC na kinetykę separacji oleju „Lux 10” z próbek piasku w temperaturze 50 °C po 3 miesiącach ich kondycjonowania

– ■ 2,5 % wag. SPC, – ● 1,0 % wag. SPC, – Δ 0,5 % wag. SPC

Fig. 3. Influence of surfactant concentration on separation kinetics of „Lux 10” oil from sand (temperature 50 °C, sample conditioning time 3 months)

– ■ 2.5 wt. % surfactant, – ● 1.0 wt.% surfactant, – Δ 0.5 wt.% surfactant



Rys. 4. Objętość względna uwolnionego oleju „Lux 10” w funkcji czasu kondycjonowania próbek.

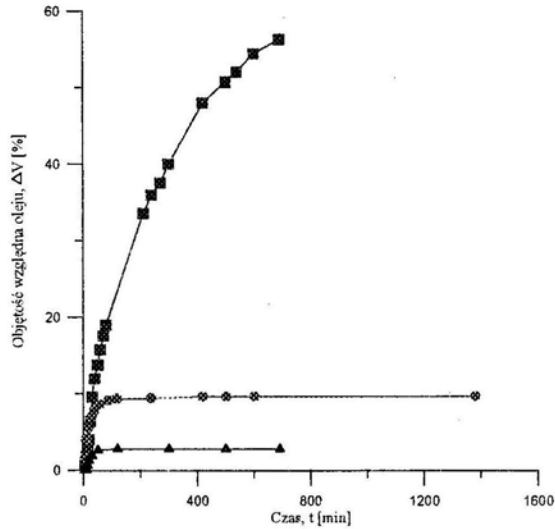
Stężenie SPC 2,5% wag., temperatura prowadzenia procesu 50 °C

– Δ 12 godzin kondycjonowania, – ● 2 dni kondycjonowania, – ■ 3 miesiące kondycjonowania

Fig. 4. Relative volume of released oil vs. sample conditioning time

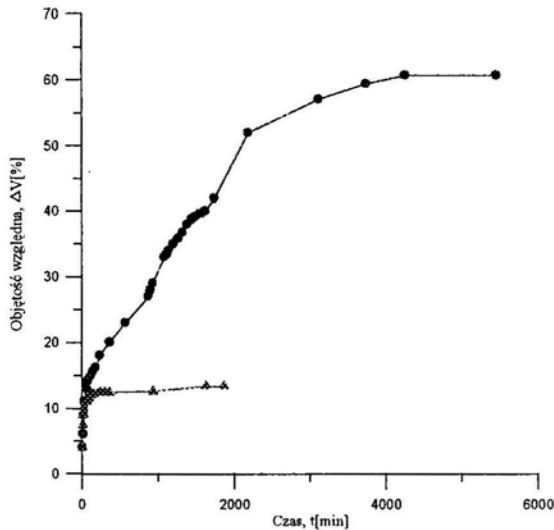
(concentration of surfactant 2.5 wt. %, temperature 50 °C)

– Δ 12 h of conditioning, – ● 2 days of conditioning, – ■ 3 months of conditioning



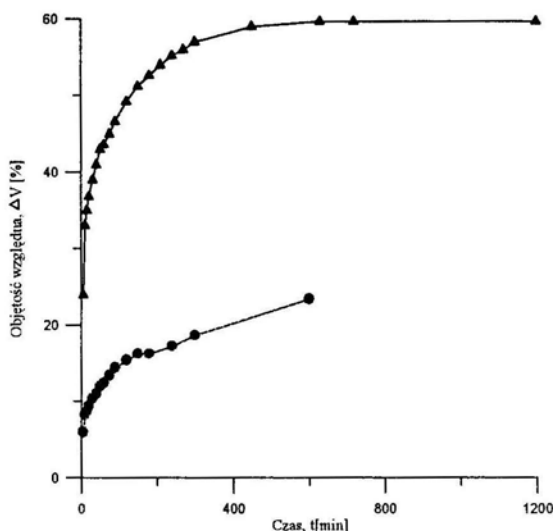
Rys. 5. Objętość względna uwolnionego oleju „Lux 10” w funkcji czasu kondycjonowania próbek. Stężenie SPC 2,5% wag., temperatura prowadzenia procesu 50 °C ; – ■ 2 dni kondycjonowania próbek o uziarnieniu wg tabeli 1, – ● 2 dni kondycjonowania próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm, – Δ 3 miesiące kondycjonowania próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm

Fig. 5. Relative volume of released oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 2,5 wt.%, temperature 50 °C) – Δ 2 days of conditioning; sand size distribution according to table 1, – ● 2 days of conditioning; sand size $d < 0.16$ mm, – ■ 3 months of conditioning; sand size $d < 0.16$ mm



Rys. 6. Objętość względna uwolnionego oleju napędowego od czasu kondycjonowania próbek dla stężenia SPC 1% wag. i temperatury procesu 20 °C – ● 24 godziny kondycjonowania, – Δ 6 dni kondycjonowania

Fig. 6. Relative volume of released diesel oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 1 wt. %, temperature 20 °C) – ● 24 h of conditioning, – Δ 6 days of conditioning



Rys. 7. Objętość względna uwolnionego oleju napędowego od czasu kondycjonowania próbek dla stężenia SPC 1% wag. i temperatury procesu 50 °C
 – Δ 2 dni kondycjonowania, – ● 6 dni kondycjonowania
 Fig. 7. Relative volume of released diesel oil vs. sample conditioning time (concentration of surfactant 1 wt. %, temperature 50 °C)
 – Δ 2 days of conditioning, – ● 6 days of conditioning

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań prowadzonych w 50 °C i przy stężeniu 2,5% wag. SPC dla próbek piasku, które po wymieszaniu z olejem „Lux-10” w 18 °C sezonowano przez okres 12 h, 48 h i 3 miesiące. Proces odolejania biegł najefektywniej dla próbek, dla których czas kontaktowania faz był najkrótszy, tj. wynosił 12 h. Podobny przebieg ma krzywa przedstawiająca wyniki zebrane w trakcie obserwacji lugowania po 48 h. W obu seriach badań uwalnianie oleju biegło bardzo dynamicznie, szczególnie na początku prowadzenia procesu. Uwalnianie oleju z próbki sezonowanej 3 miesiące, jakkolwiek szybkie na początku doświadczenia, praktycznie ustalo po 400 min, względna zaś objętość wydzielonego oleju osiągnęła zaledwie 15%. Według dostępnej literatury, czas kontaktu fazy stałej z olejem nie był traktowany jako zmienna w układach modelowych oraz nie był brany pod uwagę dla układów z rzeczywistą glebą zanieczyszczoną (Martel et al. 1993).

Wpływ czasu kontaktowania się faz na efektywność separacji oleju jeszcze dobitniej jest zilustrowany dla ziaren mniejszych od 0,16 mm na rys. 5. Dla wszystkich próbek pierwsze krople olejowe były uwalniane w 2–3 minucie od chwili umieszczenia zaolejonego piasku w roztworze lugującym. Po 10 min powierzchnia wszystkich próbek całkowicie została pokryta kroplami oleju. Po 30 min trwania procesu uzyskano około 5% objętości względnej uwolnionego oleju z próbek poddanych separacji po 2 dniach kondycjonowania i 1,5% objętości względnej z próbek poddanych lugowaniu po 3 miesiącach. Po godzinie trwania procesu uzyskano 16% objętości względnej oleju z próbek

o uziarnieniu wg tabeli 1, około 9% z próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm i poniżej 3% z próbek o uziarnieniu $d < 0,16$ mm i 3-miesięcznym czasie kontaktowania faz. Dla drobnych ziaren procesy separacji praktycznie ustały po około 100–120 minutach.

Wyniki pomiarów wykonanych dla piasku zanieczyszczonego olejem napędowym i sezonowanego przez 2 i 6 dni przedstawiono na rys. 6 i 7; uziarnienie piasku było zgodne z rozkładem wielkości podanym w tabeli 1, stężenie SPC wynosiło 1% wag., zaś temperatura procesu wynosiła 20 i 50 °C. Dla 20 °C w czasie pierwszych 30 min uzyskano ponad 10% objętości względnej uwolnionego oleju z próbek poddanych separacji po 2 i 6 dniach kondycjonowania. Natomiast w temperaturze 50 °C po 30 min uzyskano 40% oleju z próbek kondycjonowanych 2 dni i ponad 10% dla próbek poddanych ługowaniu po 6 dniach. Po 10 h prowadzenia procesu w 20 °C uzyskano 12% oleju z próbek kondycjonowanych 6 dni i ponad 23% – z próbek kondycjonowanych 2 dni. W temperaturze 50 °C w tym czasie uzyskano ponad 23% oleju z próbek separowanych po 6 dniach i około 60% oleju z próbek separowanych po 2 dniach od momentu zaolejenia. Tak więc separacja oleju w 20 °C po 2 dniach od zaolejenia będzie dużo wolniej niż w 50 °C, osiągając po 62 h wydajność ponad 60% uwolnionego oleju, co w 50°C uzyskuje się po 7,5 h.

PODSUMOWANIE

1. Czas kondycjonowania piasku z olejem przed procesem separacji wywiera istotny wpływ na efektywność separacji oleju i jest ważną wskazówką technologiczną dla procesu przemywania zaolejonego gruntu w warunkach statycznych. Przemywanie gruntu może być mniej wydajne po okresie dłuższym niż dwa dni od chwili kontaktu oleju z ziarnami piasku.

2. Warunkiem szybkiego uwolnienia ponad połowy oleju z badanych próbek było zastosowanie stosunkowo wysokich stężeń SPC, rzędu 2,5% wag. W świetle wcześniej wykonanych badań (Hupka i Wawrzacz 1996) wpływ stężenia SPC na skuteczność wydzielania oleju jest bardziej znaczący niż wpływ temperatury. Z punktu widzenia oczyszczania zaolejonych gruntów korzystniej będzie stosować fazę wodną o wyższym stężeniu SPC i niższej temperaturze z uwagi na ogromną oszczędność ciepła w procesie.

Pracę wykonano korzystając ze środków finansowych na badania własne Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej – umowa BW nr 950046. Pani dr inż. Annie Pielak z Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej dziękujemy za wykonanie analizy rentgenograficznej i ocenę petrograficzną próbek piasku.

LITERATURA

CLARKE A.N., PLUMB P.D., WILSON D.J. (1991), *Soil clean-up by surfactant washing. Laboratory results and mathematical modeling*, Sep. Sci. Technol., 26 (3), 301–343.

- HANKEL D., ROSENSTOCK, BIEHLER G. (1992), *The effect of attrition in the Lurgi-Deconterra process for decontamination of soil*, *Aufbereitungs Technik*, **33**(5), 257–266.
- HUPKA J., WAWRZACZ B., HUPKA M., MILLER J.D. (1996), *Characterization of oily sludge by stagnant digestion technique*, Proceedings, CATS III Congress, March 18–20 1996, Oostende, Belgium, The Technological Institute of the Royal Flemish Society of Engineers, s. 447–454.
- LIU M., ROY D. (1992), *Washing of hydrophobic organics from contaminated sand with surfactant*, *Minerals and Metallurgical Processing*, November, 206–208.
- MARTEL R., GELINAS P.J., DESNOYERS J.E., MASSON A. (1993), *Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers*, *Ground Water*, **31** (5), 789–800.
- MORRIS P.R., NORTH A.A., THOMAS D.H., TOOKEY D.J., TURNER A.C., WALSH T. (1986), *Beach cleaning trials: Pendine Sands*, Warren Spring Laboratory, Stevenage, England, Report No. PB88–151691, s. 22–25.
- OMA K.H., CLARKE A.N., MEGEHEE M.M., WISON D.J. (1993), *Soil clean-up by surfactant washing. III. Design and evaluation of the integrated pilot-scale surfactant recycle system*, *Sep. Sci. Technol.*, **28** (15&16), 2319–2349.
- SCHNEIDER F.U. (1992), *Fundamentals and practice of soil washing*, *Aufbereitungs Technik*, **33** (9), 501–514.
- SOBISCH T., KUHNEMUND L., HUBNER H., REINISCH G., KRAGEL J. (1995), *Physicochemical aspects of in situ surfactant washing of oil contaminated soils*, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **95** 125–129.
- WAWRZACZ B., HUPKA J., BOKOTKO R., *Podstawy fizykochemiczne separacji olejów z gleby i gruntu*, Materiały Ogólnopolskiego Seminarium Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka oceny skażenia”, Karwice 13–14.04.1994, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, s.174–181.
- WAWRZACZ B., HUPKA J., *Wpływ temperatury na efektywność przemywania zaolejonych gleb i osadów*, Materiały Międzynarodowej Konferencji nt. „Analiza i Utylizacja Zaolejonych Odpadów”, 8–12.09.1996, Gdańsk, Politechnika Gdańska.

Hupka J., Wawrzacz B. (1996), Investigation of oil liberation efficiency from soil during stagnant digestion, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **30**, 177–186 (Polish text)

A new laboratory set-up for stagnant digestion was used to study oil release from model oil-sand aggregates. It was observed that oily soil samples released oil when submerged in an alkaline solution (pH = 10.5). The rate of oil release at 50 °C was from 2 to 7 times greater than at 20 °C depending on the kind of oil, surfactant concentration, and on the size of sand grains. The efficiency of oil liberation from sand was inversely proportional to oil-sand conditioning time and was controlled by sufficient surfactant concentration – at least 1 wt.% in the investigated experimental system.

V.VIGDERGAUZ, V. CHANTURIYA, T.NEDOSEKINA *

PYRITE SURFACE HYDROPHOBICITY: ELECTROCHEMICAL STUDY

The wetting properties of mineral pyrite FeS_2 induced by xanthates with the different lengths of an alkyl chain have been studied by the measurements of a detachment force of an air bubble and induction time. The study was carried out at different potentials monitored by the electrochemical polarization in borate buffer solution. The outcome of these measurements has been successfully compared with the thermodynamics results and the experimental data obtained for representative cases such as the xanthate sorption and the flotation recovery.

INTRODUCTION

The improvement in hydrodynamic conditions in the modern flotation cells can lead to very high recoveries. At the same time the selectivity of the process relies on controlling the surface forces involved in the bubble-particle interactions. Creating a difference in hydrophobicities between those of wanted and unwanted minerals is the key to the improvement separation results (Yoon 1991). The contact angle at the bubble/mineral/solution interface has been employed for many years as a measure of the hydrophobicity of mineral surfaces and hence conditions for mineral flotation (Sutherland and Wark 1955; Gardner and Woods 1977). However, it is common to find hysteresis of the contact angle (Freundlich 1923). Any experimental measures can not eliminate 30 degree or more of hysteresis on actual surfaces (alkanethiols on gold, for example) (Folkers et al. 1992).

That is why we have been studying the mineral wetting properties by detachment force and induction time measurements as a function of mineral potential. The study was carried out on the mineral electrode and the potential was monitored by means of potentiostat. It provided the possibility to determine activation/passivation potentials and in some approximation the flotation potentials regions.

* Institute of Complex Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Sciences, IPKON RAN, 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia Phone: 7-095-360-89-64; Fax: 7-095-360-89-60.

EXPERIMENTAL

Reagents preparation. Potassium xanthates were obtained as a commercial product from the Hechst Company. Fresh stock solutions ($5 \cdot 10^{-3}$ M) in borate buffer (pH 9.2; ionic strength = $5 \cdot 10^{-2}$ M) were prepared daily. Dilutions were made with the borate buffer.

Surface preparation. A 6 mm in diameter disc of pyrite (> 97% from Berezovsk, the Urals) was mounted in fluoroplast holder. The working surface was dry-polished in stages using alumina down to 0.05 μm and rinsed with distilled water or sometimes in ethanol between polishing stages. The surface was repolished immediately before using.

Wetting studies. Electrochemical cell with the three-electrode system was used for measurements. Potential was measured and is reported against a silver-chloride reference electrode which had a potential of +0.22 V against the standard hydrogen electrode. The potential of pyrite electrode was controlled by a PI 50 (Izmeritel, Gomel, Belarus) potentiostat programmed with a sweep generator. The working electrode consists of the pyrite disc. The wire connects the disc to the external electrical circuit. The reference electrode was connected to the main compartment through a Lugging probe capillary. Under potentiostatic control, the current passed between the FeS_2 disc and a platinum counter electrode which is housed in the compartment, separated from the main cell by a sintered glass disc.

A torsion balance and a modified Sven–Nilsson device (Sven–Nilsson 1935) were used for the detachment force and the induction time measurements. Induction time is defined as the minimum time for an air bubble and a mineral attachment with each other. Air bubbles for measurements were deposited on the pyrite surface from a small diameter flat-nosed needle positioned below the holder.

The bubble formation and size were controlled using a combination of plug and needle. The needle was detached from the bubble before measuring of the detachment force or the induction time. A freshly polished sample was used for each new reagent.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a shows that ethyl xanthate does not make the surface of pyrite appreciably hydrophobic. A detachment force increased only by 2 dynes with increasing xanthate concentration. For the butyl, amyl, and hexyl xanthates the increase of the detachment force is 5 dynes at the concentrations of 20, 15, and 10 mg/l, respectively. The following increasing of the xanthate concentration increases the detachment force progressively. At 45–50 mg/dm^3 the detachment force reaches a maximum value, that exceeds the initial value by 7.5, 10, and 12.5 dyne for butyl, amyl, and hexyl xanthates, respectively. Without polarisation, under steady-state potential we observe an increase of the

maximum detachment force on the xanthate concentration axis along with the increasing length of the alkyl chain.

In the experiments with butyl xanthate the increase of xanthate concentration up to 15 mg/l causes the decrease of the induction time to a value that does not vary with a further rise of the concentration, Fig. 1b.

The examination of the effect of xanthate concentration on the induction time reveals its decrease at certain concentration (critical value). A further rise of the concentration does not effect the kinetics of adhesion.

Adhesion kinetics is influenced by the carbon chain length and electrochemical potential of the surface. The change of the carbon chain from ethyl to amyl resulted in a decrease of the induction time (Table 1). For hexyl xanthate the adhesion strength is the largest one, and for the formation of the three-phase contact 2.5 sec or more is required (Table 1).

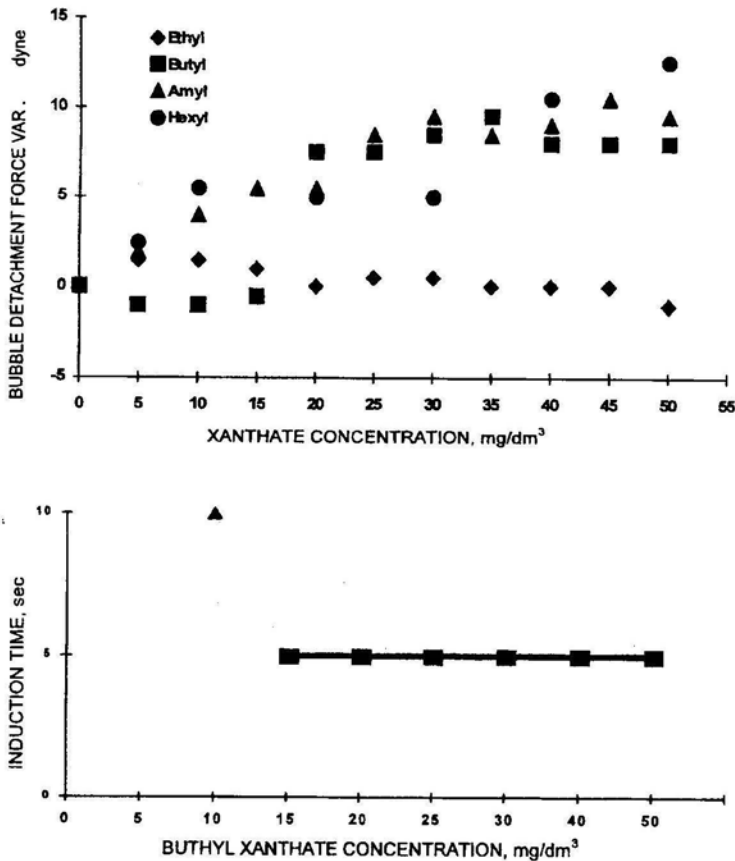


Fig. 1. Influence of xanthate concentration on the detachment force variation (a) and induction time (b) in 0,05 M sodium tetraborate solution

In the case of an electrochemical polarization of pyrite and in the presence of long chain xanthates the interval of adhesion potentials is 0.7 V for the induction time 5 sec and below. In the experiments with hexyl xanthate we observed a cathodic shift of adhesion area about 200 mV in comparison with the amyl xanthate experiment. Due to a narrow adhesion interval, butyl xanthate collector is suitable for the electrochemical regulation of selective flotation processes.

Table 1. The influence of the potential of pyrite electrode (V) and the length of xanthate carbon chain on the induction time (sec).
Xanthate concentration: 50 mg/dm³ in 0,05 M sodium tetraborate solution;
pH = 9.2; reference electrode: Ag / AgCl / KCl (sat.)

Collector	-0.6	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
Without	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no
Ethyl	no	no	no	no	no	no	> 5	5	> 5	no	no	no	no
Butyl	no	no	no	no	no	> 5	5	3.5	3	3	3	> 5	no
Amyl	no	no	no	> 5	3.5	3.5	3	0.5	0.5	2.5	4	> 5	no
Hexyl	no	> 5	5	3.5	3	2	3	2.5	> 5	5	no	no	no

Detachment force/potential polarization curves are similar in shape for all the xanthates studied, (Fig. 2). These curves exhibit two maxima and one minimum. The first, the higher maximum is observed about the potential of 0.2 V. This potential corresponds to the potential of dixanthogen layer formation on the surface. Maximum value of the detachment force changes between 25 and 39 dynes with the increasing length of an alkyl chain of the collector. Minimum and maximum values are observed for ethyl and hexyl xanthates, respectively.

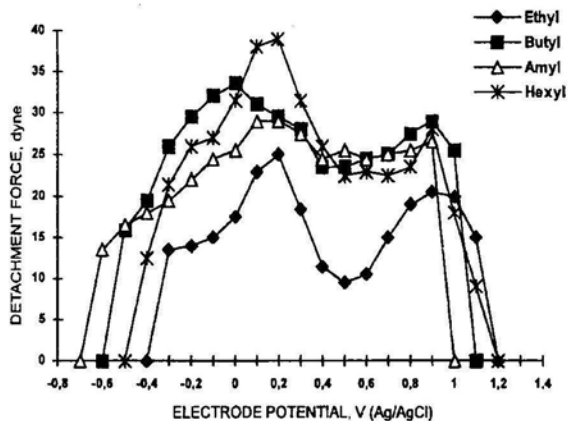
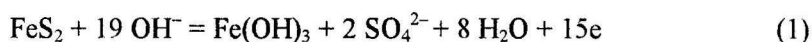


Fig. 2. Dependence of an air bubble detachment force on the potential of pyrite electrode in 0,05 M sodium tetraborate solution containing 50 mg/dm³ potassium xanthates.
Reference electrode, Ag/AgCl/KCl (sat)

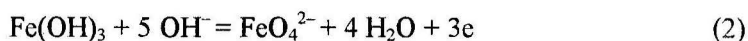
The next maximum of the detachment force is observed at about the potential of 0.9 V and its value seems to be slightly dependent on the xanthate chain length. For butyl, amyl, and hexyl xanthates the detachment forces are within the range of 26–28 dynes.

According to Fig. 2, there is a minimum in the the detachment forces. The potential of the minimum is around 0.5 V. The existence of the minima on the curves relating detachment force, contact angle, 1/induction time, flotation recovery and the potential of electrochemical polarization corresponds to the earlier observations of Trahar (1984) who regulated the redox-potential by sodium dithionate addition. Between the two maxima of pyrite flotation with nitrogen (at -0.25 V and 0.5 V), the minimum recovery at about -0.15 V was observed.

When the potential exceeds 0.16 V the dissolution of pyrite is observed in stages (Radiushkina et al. 1986):



$$E = 0.2 - 0.075 \text{ pH}$$



$$E = 1.41 - 0.1 \text{ pH}$$

After the first stage the surface of pyrite is covered with hydrophilic iron hydroxide that leads to an increase of wettability.

With the increase of the alkyl chain length the cathodic limit of the potential of adhesion shifts to higher values (Fig. 2). We observed a similar shift for galena and copper sulphides (Chanturiya et al. 1996). Ninety millivolts of cathodic shift was described for the start of the flotation of pyrite for the ethyl to butyl xanthate substitution. This value well corresponds to the finite contact angle.

Only a qualitative correspondence could be observed between the values of potentials in bulk and powder pyrite polarization experiments. Furthermore, it is difficult to compare quantitatively the results for various pyrites because of the essential differences both in the electrochemical behaviour and in floatability (Chmielewski and Nowak 1993). The perspective way to distinguish differences between real flotation involving particle-bubble attachment and mechanical carryover could be achieved using mono-bubble Hallimond tube technique (Drzymala and Lekki 1989).

Electrochemical study of the influence of the pyrite potential on the detachment force and induction time confirms the flotation results. It was found that the cathodic pre-treatment of pulp at the voltage from -0.6 to -0.8 V depressed pyrite, thus making it possible to improve selective flotation in which pyrite remains in the chamber product (Chanturiya and Vighergauz 1993).

REFERENCES

- CHANTURIYA V.A., VIGDERGAUZ V.E. (1993), *Electrochemistry of Sulphides: Theory and Practice of Flotation*, Moscow, Nauka.
- CHANTURIYA V.A., VIGDERGAUZ V.E., NEDOSEKINA T.V. (1996), *Fiziko-tekhn. Probl. Razr. Polezn. Iskop.* 1, 73–80.
- CHMIELEWSKI T., NOWAK P. (1992), *Fizykochem. Probl. Mineral.* 25, 59–67.
- DRZYMALA J., LEKKI J. (1989), *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 205–210.
- FOLKERS J.P., LAIBINIS P.E., WHITESIDES G.M. (1992), *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 1397–1410.
- FREUNDLICH H. (1923), *Colloid and Capillary Chemistry*, New York, Dutton.
- GARDNER J.R., WOODS R. (1977), *Aust. J. Chem.*, 30, 981–991.
- RADIUSHKINA K.A., VIGDERGAUZ V.E., TARASEVICH M.R., CHANTURIYA V.A. (1986), *Sov. Elchem.*, 22, 1394–1398.
- RICHARDSON P.E., WALKER G.W. (1985), *Trans. XV IMPC*, 2, 198–210.
- SUTHERLAND K.L., WARK I.W. (1955), *Principles of Flotation*, Melbourne, AIMM.
- SVEN-NILSSON I. (1935), *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.*, 133.
- TRAHAR W.J. (1984), *Principles of Mineral Flotation*, Parkville. 117–135.
- WALKER G.W., RICHARDSON P.E. (1983), *SME-AIME Annual Meeting*, Atlanta
- YOON R.-H. (1991), *Aufbereitungs-Technik*, 32, 474–485.

Vigdergauz V., Chanturiya V., Nedosekina T. (1996), Hydrofobowość powierzchni pirytu. Badania elektrochemiczne, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 187–192 (w języku angielskim)

Badano zwilżalność pirytu w obecności ksantogenianów o różnej długości łańcucha węglowodorowego, stosując pomiar siły odrywu pęcherzyka powietrza od powierzchni pirytu oraz pomiar tzw. czasu indukcji. Pomiaru prowadzono przy różnych potencjałach regulowanych przez elektrochemiczną polaryzację pirytu umieszczonego w wodnych roztworach buforu boranowego. Uzyskane wyniki zostały z powodzeniem porównane z wielkościami obliczonymi z danych termodynamicznych, z pomiarami sorpcji ksantogenianów oraz z wynikami flotacji.

Antoni MUSZER*

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNO-MINERALOGICZNA ŻUŻLI METALURGICZNYCH Z HUTY MIEDZI GŁOGÓW

Scharakteryzowano pod względem petrograficzno-mineralogicznym oraz twardości pomiedziowe żużle metalurgiczne pochodzące z huty miedzi „Głogów”. Zidentyfikowano i opisano syntetyczne fazy krystaliczne pierwiastków metalicznych i półmetalicznych, tj. bornit, miedź, arsenek Ni-Co, srebro, ołów i jego stopy, staleryt, syntetyczny tiospinel (grupa linneitu?) i antymonek Ni, chromit oraz magnetyt. Ponadto przedstawiono zagrożenia związane z możliwym uwalnianiem się pierwiastków z żużli pomiedziowych do środowiska naturalnego.

WSTĘP

Pomiedziowy żużel metalurgiczny pod względem składu mineralnego oraz struktury jest petrograficznym analogiem skał magmowych występujących w skorupie ziemskiej (Bielankin et al. 1957, Szymański 1989). Składowany na powierzchni lub używany jako produkt ścierny (Rzuchała 1994, Chamer 1980), w drogownictwie (Suwała 1985, Stypułkowski 1995) czy też w produkcji cementów (Siedorowicz 1974), podlega tym samym procesom wietrzenia chemicznego i fizycznego, jak każda skała lub wytwór ludzki, znajdujący się w środowisku hipergenicznym.

Znajomość składu chemicznego żużli nie wystarcza do określenia wpływu tego typu produktów hutniczych na ekosystem regionalny, gdyż uwalnianie się metali ciężkich oraz półmetali zależy w dużym stopniu od pierwotnej formy krystalicznej, w której są związane oraz od warunków pH i Eh panujących w danym środowisku naturalnym. W publikacjach dotyczących żużli pomiedziowych z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego brak jest wyczerpujących informacji o fazach krystalicznych, w których znajdują się poszczególne pierwiastki. Głównym celem niniejszych badań było scharakteryzowanie pomiedziowych żużli metalurgicznych pod względem petrograficzno-mineralogicznym, zidentyfikowanie i opisanie syntetycznych związków chemicznych poszczególnych metali i półmetali oraz przedstawienie zagrożeń związanych z uwalnianiem się ich do środowiska naturalnego.

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

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i metodyka badań

Próbki żużli pomiedziowych wykorzystane do badań petrograficzno-mineralogicznych pochodziły z pieca szybowego huty miedzi „Głogów”. Część próbek została pobrana przez prof. B. Stypułkowskiego (Politechnika Wrocławska) lub przedstawicieli S.A „Cuprum”, a część przez autora publikacji z hałd znajdujących się przy hucie „Głogów”. Z 35 próbek żużli przeciętych na pile diamentowej wykonano szlify cienkie do badań mikroskopowych w świetle przechodzącym, natomiast z drugiej połowy przeciętych próbek wykonano zatopione w żywicy preparaty polerowane. Polerowanie wykonano na standardowych podkładach DP-Dur, DP-Mol i DP-Nap firmy „Struers” przy zastosowaniu odpowiednich past diamentowych o określonej granulacji dla podkładów polerowych. Etap końcowy polerowania wykonano na podkładach OP-Chem z zastosowaniem zawiesiny OP-U Suspension, przeznaczonej do finalnego polerowania metali oraz minerałów rudnych.

Żużle metalurgiczne poddano kompleksowym badaniom makroskopowym i mikroskopowym, tj. pod mikroskopem stereoskopowym (SMZ-2B firmy Nikon) oraz mikroskopem do światła odbitego i przechodzącego (Opiphot 2-Pol firmy Nikon). Zdolność refleksyjną związków syntetycznych mierzono za pomocą fotometru Photometer P-101, firmy Nikon, przy użyciu wzorca zdolności refleksyjnej SiC-858, firmy Zeiss. Pomiary mikrotwardości wykonano mikrotwardościomierzem PMT-3 metodą Vickersa. Wykonano również badania rentgenowskie żużli pomiedziowych oraz badania w mikroobszarze mikroskopem skaningowym SEM 515 (Philips) zaopatrzonym w przystawkę do analizy widma promieniowania rentgenowskiego.

Z uwagi na rozbieżności dotyczące terminu *mineral* występujące w literaturze mineralogii klasycznej i stosowanej, w niniejszym artykule przyjmuje się za A.N.Winchellem i H. Winchellem (1964), Maślankiewiczem i Szymańskim (1976) oraz Szymańskim (1989) definicję minerału, jako *fazę krystaliczną wykrywaną w przyrodzie nieorganicznej*. Według tych autorów, definicja ta pozwala uważać za minerały wszystkie krystaliczne, nieorganiczne ciała, powstałe nie tylko w wyniku procesów geologicznych, ale także składniki ciał kosmicznych i meteorytów, fazy syntetyczne, którymi zajmuje się chemia i technologia różnych surowców, oraz fazy krystaliczne powstałe w wyniku procesów metalurgicznych.

Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żużli

Próbki żużli pomiedziowych są bardzo niejednorodne pod względem struktur, tekstur oraz składu mineralnego. Wykazują miejscami teksturę zwartą, gęsto upakowaną przechodzącą w drobno- i gruboporowatą o porach okrągłych i owalnych, miejscami połączonych ze sobą. Średnica porów waha się w szerokich granicach od kilku mikrometrów do 1 centymetra. W badanych próbkach dominuje struktura drobnoziarnistogięłkowa, hipokrystaliczna od jawnokrystalicznej (fanokrystaliczna) do afanitowej

(niewidocznie krystaliczna). Dominującą strukturą, ze względu na stopień prawidłowości wykształcenia ziarn, jest struktura ksenomorficzno-hipautomorficzna.

Pod mikroskopem widoczne są różne formy kryształów połączone ze sobą w agregaty polikrystaliczne. Pomiedzy nimi występuje faza szklista, stanowiąca masę wypełniającą, w której zawieszono są składniki krystaliczne reprezentowane przez kryształy igielkowe, szkieletowe i dendrytowe minerałów z szeregu izomorficznego diopsyd $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ – akmit $[\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6]$ lub diopsyd-hedenbergit $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6]$ (tab. 1). Zawartość Zn (do 2% wag.) przy obecności sodu i glinu w badanych minerałach przezroczystych może wskazywać na szereg augitowy. Igielkowe i dendrytyczne kryształy klinopiroksenów sklejone są intersertalnie fazą szklistą. Poszczególne igielkowe lub szkieletowe kryształy w agregatach krystalicznych osiągają maksymalnie do 0,3 mm długości. W próbkach dominuje mikrostruktura przetykana, lokalnie widać pojawienie się zarodków krystalizacyjnych na granicach ziarn i szkliwa. Miejscami niektóre próbki obserwowanych żużli metalurgicznych mają strukturę podobną do leizny skalnej o równym stopniu krystalizacji.

Skład chemiczny omawianych żużli pomiedziowych $[\text{Fe}_2\text{O}_3 = 17,11\%; \text{Cu} = 0,51\%; \text{Pb} = 0,24\%; \text{Zn} = 0,53\%; \text{Ni} = 89 \text{ ppm}; \text{Cd} = 5 \text{ ppm}; \text{CaO} = 20,52\%; \text{MgO} = 2,32\%; \text{SiO}_2 = 41,8\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,8\%; \text{Mn} = 0,19\%; \text{Cr} = 510 \text{ ppm}; \text{Co} = 770 \text{ ppm};$ według (Stypułkowski i Szydło 1995) w układzie trójskładnikowym $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ odpowiada polu wielkopieczowemu żużłom kwaśnym (Bielankin et al. 1957). Na podstawie zawartości klinopiroksenów z szeregu izomorficznego diopsyd–akmit lub z szeregu augitowego, można przypuszczać, że krystalizacja żużli rozpoczęła się w temperaturze bliskiej topnienia diopsydu, tj. $1391,5^\circ\text{C}$ (patrz Bielankin et al. 1957).

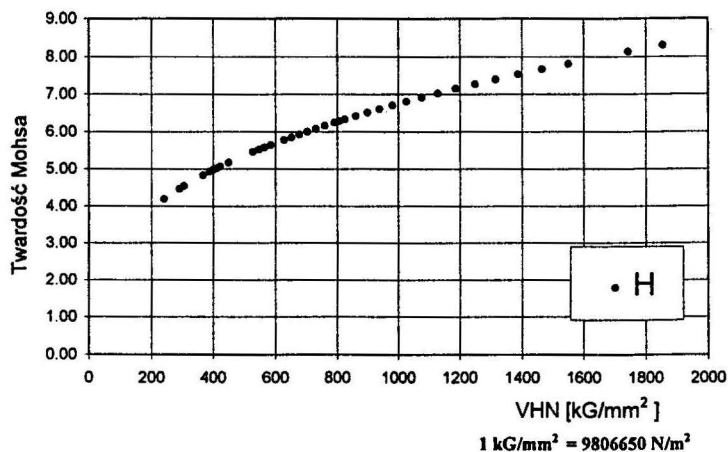
Pomiary twardości pomiedziowych żużli metalurgicznych, wykonane metodą Vickersa według standardowych warunków pomiaru, tj. przy obciążeniu 100 g oraz czasie trwania nacisku 15 s, wykazały znaczny rozrzut wartości od $2,351 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($239,7 \text{ kG/mm}^2 = 4,2$ w skali Mohsa) do $1,819 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ($1854,4 \text{ kG/mm}^2 = 8,3$ w skali Mohsa), przy średniej wartości wynoszącej $8,859 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($903,4 \text{ kG/mm}^2 = 6,4$ w skali Mohsa). Wartości pomiarów twardości wykazują wyraźne zagęszczenie w przedziale od 4,8 do 6,4 w skali Mohsa (rys. 1), a rozrzedzenie powyżej twardości 6,4 w skali Mohsa. Obserwowana anizotropia twardości wskazuje na nierównomierną krystalizację żużli pomiedziowych oraz wyraźną zmienność strukturalno-teksturalną. Podczas badania mikrotwardości zaobserwowano częste występowanie naruszeń struktury powierzchni wokół odcisku piramidki Vickersa. Na odciskach obserwuje się dwa lub trzy pęknięcia, położone w przeciwnych porach, oraz defekty często niszczące podstawowy zarys odcisku piramidy. Świadczy to o zmiennym module sprężystości oraz plastyczności badanego materiału i jest zgodne z liniową zależnością między wzrostem twardości a wzrostem kruchości (Maślankiewicz, Szymański 1976). Na podstawie obserwacji naruszenia struktury powierzchni w okolicy odcisku piramidki diamentowej Vickersa badany materiał można zaliczyć do czterech klas kruchości według Wigdorowicza i Nasielskiego (patrz Szymański A., Szymański J.M. 1989), tj. do 2., 3., 4. i 5. klasy.

Tabela 1. Zestawienie refleksów próbki żużla metalurgicznego z huty „Głogów” z wzorcami JCPDS (1980) w zakresie od 6 do 27 theta
 Table 1. Tabular comparison of metallurgical slag with JCPDS standards (1980) in the range 6–27 theta

Próbka żużla		Hedenbergit 16–701		Diopsyd 11–654		Akmit–augit 19–1		Augit 24–202	
$d [A^\circ]$	I	$d [A^\circ]$	I/I_1	$d [A^\circ]$	I/I_1	$d [A^\circ]$	I/I_1	$d [A^\circ]$	I/I_1
6,48	20	6,45	20	–	–	6,45	60	–	–
4,70	10	4,70	10	4,69	<2	4,69	20	–	–
4,45	10	4,45	10	4,47	4	4,47	16	4,445	6
–	–	–	–	4,41	4	–	–	–	–
–	–	–	–	3,66	4	–	–	–	–
3,35	10	–	–	3,35	12	–	–	3,358	7
3,23	25	3,24	20	3,23	25	3,23	55	3,229	18
2,99	100	2,97	100	2,991	100	3,00	60	2,994	100
2,95	60	–	–	2,952	25	2,955	100	2,956	30
2,89	30	2,87	10	2,893	30	2,907	20	1,901	30
–	–	–	–	2,837	<2	–	–	–	–
2,56	35	2,56	30	2,566	20	2,570	25	2,563	25
2,54	60	2,53	50	2,528	40	2,536	12	2,551	40
2,51	60	2,51	10	2,518	30	2,516	30	–	–
2,39	5	–	–	2,392	4	–	–	–	–
2,30	10	2,32	10	2,304	16	2,393	4	–	–
2,22	10	2,22	20	2,218	14	2,220	4	2,225	9
2,20	10	–	–	2,200	12	–	–	–	–
–	–	2,16	10	2,157	10	2,156	30	2,155	14
2,135	25	2,13	30	2,134	16	2,139	16	2,131	35
–	–	–	–	–	2,115	14	–	–	–
2,106	10	2,10	20	2,109	8	–	–	2,110	18
–	–	–	–	2,077	<2	–	–	–	–
–	–	2,04	10	2,043	14	2,045	6	–	–
2,030	5	–	–	–	–	2,030	4	–	–
–	–	2,02	10	2,016	10	–	–	–	–
–	–	1,99	10	2,009	10	2,009	10	–	–
–	–	1,97	10	1,970	8	1,899	6	–	–
–	–	1,87	10	1,862	4	1,859	10	–	–
1,83	5	–	–	1,838	6	1,836	8	1,838	10
–	–	–	–	1,832	4	–	–	–	–
–	–	–	–	1,815	4	–	–	–	–
1,781	10	1,79	10	1,777	<2	–	–	–	–
1,751	20	1,76	30	1,755	12	1,756	16	1,747	13

Badane żużle pomiedziowe zawierają znaczne ilości pierwiastków metalicznych (Stypułkowski, Szydło 1995). Obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym i w mikroskopie skaningowym pozwoliły na zidentyfikowanie oraz opisanie faz krystalicznych

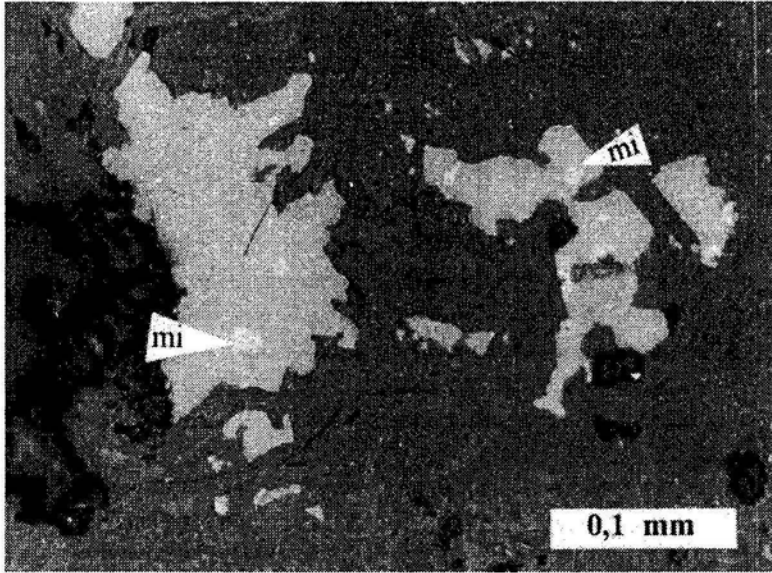
i stopów, w których znajdują się te pierwiastki. Wchodzą one w skład stopów metalicznych, siarczków, antymonków, arsenków oraz tlenków metali.



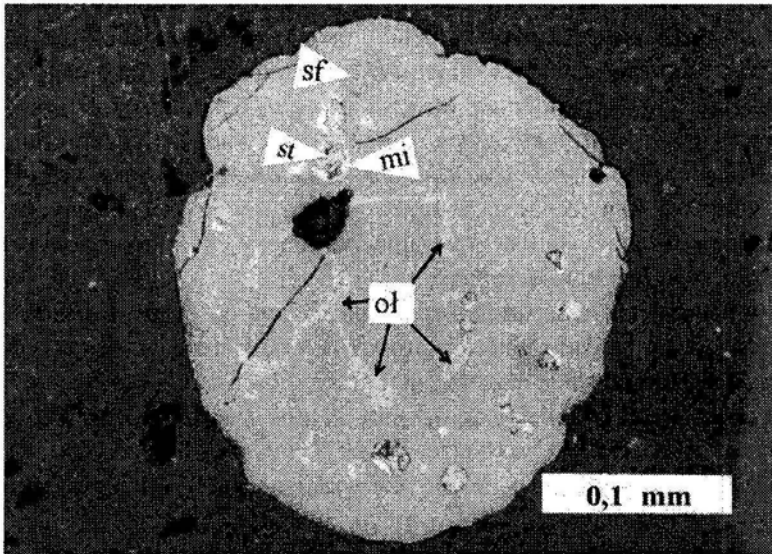
Rys. 1. Diagram anizotropii twardości pomiędzyowych żużli metalurgicznych. Liczba pomiarów 100
Fig. 1. Diagram of anisotropy of hardness for metallurgical slags. 100 measurements

W interstycjach pomiędzy poszczególnymi piroksenami jednoskośnymi z szeregu izomorficznego diopsyd–akmit oraz szkliwem, a także w klinopiroksenach występują syntetyczne związki poszczególnych metali, metale oraz związki międzymetaliczne (rys. 2). Wśród nieprzezroczystych minerałów dominuje bornit oraz metaliczna miedź. Ponadto podrzędnie występują inne pierwiastki i związki chemiczne, tj. arsenek Ni–Co, srebro, ołów, sfaleryt, tiospinel (grupa linneitu?), antymonek Ni, chromit, magnetyt oraz stopy Pb z Cu, Ag, Sb, Ni i Co. Wielkość poszczególnych ziarn waha się od kilku mikrometrów do 0,5 mm średnicy. Siarczki, arsenki i związki międzymetaliczne oraz metale tworzą nieforemne, kuliste i owalne postacie. Lokalnie obserwuje się zrosty ziarn i kuleczek w agregaty mineralne.

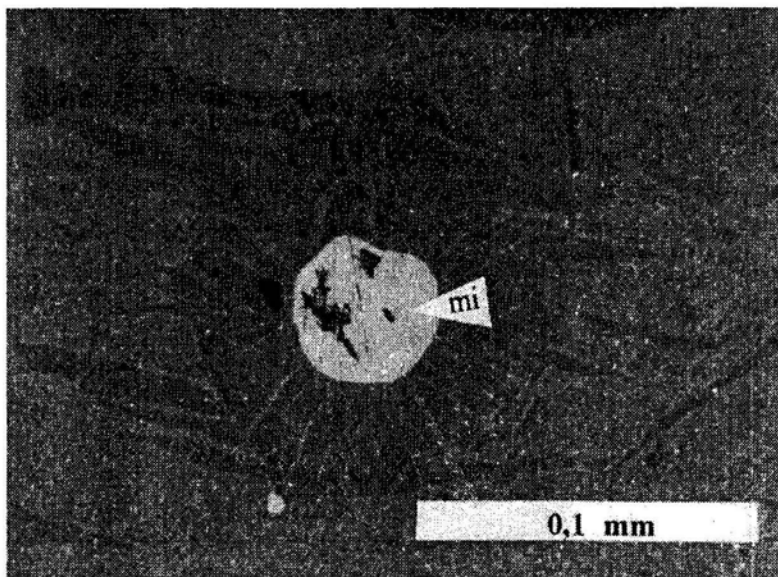
Bornit (Cu_5FeS_4) charakteryzuje się zmienną barwą od brązoworzosowej do niebieskorzosowej. Jest bardzo słabo anizotropowy w powietrzu, w olejku cedrowym natomiast charakteryzuje się słabą anizotropią o szarych barwach. Tworzy on owalne, kuliste i nieforemne postacie o średnicy do 0,5 mm. W tych ziarnach często występują opisywane poniżej związki oraz stopy poszczególnych metali (rys. 3). Bornit nie stanowi jednolitej fazy krystalicznej. Analizy składu pierwiastkowego w mikroobszarze wykazały niedobór Fe do 50% składu stechiometrycznego. Świadczy to o występowaniu w żużlach mieszaniny bornitu z półbornitem (Kucha et al. 1981). W opisywanym mineralu widoczne są lamelkowo-soczewkowe struktury z odmieszania układające się w różnych kierunkach, o różnych barwach od wrzosowej do niebieskorzosowej. Najprawdopodobniej barwa tych lamelek jest związana z różną zawartością żelaza oraz miedzi. Najczęściej bornit wrzosoworóżowy koncentruje się wokół ziarn miedzi (rys. 4).



Rys. 2. Agregaty ksenomorficznych ziarn bornitu (jasnoszary) z miedzią (mi) w żuźlach pomiedziowych. Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm
 Fig. 2. Aggregates of xenomorphic bornite grains (light grey) with copper (mi) in metallurgical (slags). Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm



Rys. 3. Kolistą formą bornitowo-„półbornitowa” z odmieszaniami ołowiu (ol), sfalerytu (sf), miedzi (mi) i stopu Pb–Cu (st). Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm
 Fig. 3. Round bornite–semibornite form with exsolutions of lead (ol), sphalerite (sf) copper (mi) and Pb–Cu alloy (st). Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm



Rys. 4. Struktury z odmieszania bornitowo-„półbornitowe” wokół miedzi (mi).
 Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm
 Fig. 4. Bornite-semibornite structures of exsolution around copper (mi).
 Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm

Miedź charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 2), wyższą od miedzi rodzimej (Uytenbogaardt, Burke 1971), jest izotropowa o barwie wyraźnie różowej. Na powierzchni ziarn widoczne są drobne rysy wskazujące na złe własności polercze. Miedź tworzy nieregularne lub kuleczkowate formy o wielkości maksymalnie do kilkuset mikrometrów średnicy w obrębie minerałów przezroczystych lub tkwi w kuleczkowatych i owalnych formach bornitu. W miedzi występują drobne (do kilkudziesięciu mikrometrów średnicy), owalne ziarna ołowiu metalicznego. Analizowana w mikroobszarze miedź metaliczna nie zawierała domieszek innych pierwiastków.

Arsenek Ni-Co (NiCoAs) jest słabo anizotropowy o barwie kremowozielonkawej w powietrzu, natomiast w imersji (w olejku cedrowym) charakteryzuje się barwą szarooliwkową do kremowobrazowej. Opisywany minerał w powietrzu wykazuje słabe dwój odbicie, w olejku cedrowym natomiast charakteryzuje się wyraźnym dwój odbiciem. Wartości zdolności refleksyjnej (tab. 2) wskazują na minerał pośredni pomiędzy nikielinem (NiAs) a langistytem (CoAs). Arsenek Ni-Co występuje w obrębie bornitu. Tworzy owalne i okrągłe formy o średnicy do 25 mikrometrów. W jego obrębie są spotykane bardzo drobne ziarna miedzi syntetycznej. Tego typu faza mineralna nie jest znana w naturalnym środowisku. Możliwe, że jest to roztwór stały NiAs-CoAs. Prace nad identyfikacją rentgenostrukturalną opisywanej fazy krystalicznej będą kontynu-

owane. Omawiany arsenek Ni-Co zawiera domieszki Cu do 2% wag., Fe do 2% wag. oraz Sb do 5% wag.

Tabela 2. Tabela zdolności refleksyjnej w powietrzu miedzi, arsenku Ni-Co, ołowiu z domieszką Cu oraz Ag, sfalerytu z żużli pomiedziowych
Reflectance of copper, arsenide Ni-Co, lead with Cu (5,7% wt) and (Ag to 6,5%) wt, and sphalerite in the air from metallurgical slags

Długość fali [nm]	R miedzi [%]	R arsenku Ni-Co [%]	R ołowiu z Cu (5,7% wag.) [%]	R ołowiu z Ag (do 26% wag.) [%]	R sfalerytu [%]	R miedzi rodz ¹ [%]	R nikielinu ¹ [%]	R langisytu ² [%]
470	47,5	43,2-45,2	35,4	41,32	22,5	38,0	38,5-46,8	45,1-46,4
546	53,7	46,4-47,8	36,1	46,24	20,0	43,0	48,9-52,9	46,0-47,1
589	74,6	47,7-48,2	36,3	47,44	19,3	68,0	54,4-56,9	47,5-48,3
650	84,4	49,5-50,5	37,3	49,84	18,4	79,0	59,6-62,4	49,9-51,0

¹według Uytendogaardta, Burke'a (1971)

²według Ramdohra (1975)

Srebro jest izotropowe i charakteryzuje się bardzo wysoką zdolnością refleksyjną, niższą jednakże od srebra rodzimego. Zdolność refleksyjna przy długości $\lambda = 546$ nm wynosi 86%. Mineral ten odznacza się od pozostałych metalicznych minerałów znajdujących się w badanych żużlach wyraźnie białą barwą. Srebro tworzy zrosty z ołowiem oraz z antymonkiem Ni. Wielkość poszczególnych ziarn srebra waha się od 1 do 25 mikrometrów średnicy. W ziarnach srebra tkwiących w bornicie stwierdzono niewielkie ilości miedzi, do 2% wag.

Ołów jest izotropowy. Charakteryzuje się on, w zależności od składu pierwiastkowego, średnią lub wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 2), i jest wyraźnie ciemniejszy od ołowiu rodzimego (Ramdohr 1975). Ołów zawierający miedź cechuje się barwą szarą z odcieniem niebieskawym na tle miedzi. Opisywany mineral barwą jest zbliżony do tetradrytu-tennatytu. Wyraźnie wyższą zdolność refleksyjną od ołowiu z domieszką miedzi posiada ołów zawierający srebro i miedź (tab. 2). Charakteryzuje się on barwą kremową do kremowo-brązowawej.

Metaliczny ołów tworzy najbardziej skomplikowane formy w badanych żużlach. Odmieszania ołowiu w siarczku miedzi mają owalne, łezkowate, koralikowate oraz robaczkowate formy. Przerasta się on z miedzią, miejscami przechodzi w stopy zawierające Sb, Ni, Co, Cu oraz Ag. Stop 1 (Pb-Sb-Ni) zawiera 40,45% wag. Pb, 25,3% wag. Sb oraz 18,0% wag. Ni. Ponadto występują w nim domieszki Fe (1,5% wag.), Co (6% wag.), Cu (7,1% wag.) oraz As (1,79% wag.). Stop 2 (Pb-Co-Sb) zawiera od 55,7 do 65,4% wag Pb, od 12,7 do 17,6% wag. Co oraz od 10 do 14,4% wag. Sb. Ponadto w stopie występują domieszki As (od 3 do 4% wag.), Cu (od 1,5 do 3% wag.), Ni (od 3,5 do 4,6% wag.) i Fe (od 1,5 do 1,7% wag.). Stop 3 (Pb-Cu) zawiera do 39% wag.

Cu i 1,5% wag. Fe, a stop 4 (Pb–Ag) zawiera do 27% wag. Ag i do 7% wag. Cu. Granice pomiędzy tymi stopami a ołowiem syntetycznym są ostre, co wskazuje na osobną fazę krystaliczną.

Ponadto ołów przerasta się z ZnS lub otacza go cienką powłózką o grubości do kilkunastu mikrometrów. Często w sfalerycie występują drobne, do kilku mikrometrów średnicy, odmieszania ołowiu. W próbkach badanych żużli metalurgicznych ołów zawierał do 5,5% wag. Cu. Jednakże spotykane są także drobne ziarna ołowiu (do 10 mikrometrów średnicy) zawierające od 0,5 do 16% wag. Sb.

Sfaleryt syntetyczny jest izotropowy, podobnie jak jego odpowiednik naturalny. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną (tab. 2) i barwą szarą, wyraźnie różniącą się od naturalnej barwy sfalerytu. Zdolność refleksyjna omawianego minerału wskazuje na znaczną zawartość Fe. Według Velasco et al. (1981) im wyższa jest zdolność refleksyjna, tym większa jest zawartość FeS w sfalerycie. Na podstawie badań w mikroobszarze stwierdzono obecność domieszek Fe (maks. do 14% wag.) oraz Cu (maks. do 3,5% wag.). Jego powierzchnia poleruje się bardzo dobrze, a barwa jest jaśniejsza od naturalnego sfalerytu i jednolicie szara na całej powierzchni. Mineral ten tworzy ksenomorficzne kryształy skupiające się w zewnętrznych obszarach kulek i owali bornitowo-„półbornitowych” (rys. 5). Ksenomorficzne ziarna sfalerytu syntetycznego często są otoczone cienką powłoką ołowiową o grubości do kilku mikrometrów.



Rys. 5. Struktury z odmieszania: ołowiu (ol), srebra (sr), miedzi (mi), sfalerytu (sf) i stopu Pb–Cu (st) w bornicie. Mikroskop skaningowy, zdjęcie fazowe. Podziałka 0,1 mm

Fig. 5. Exsolution structures of: lead (ol), silver (sr), copper (mi), sphalerite (sf) and Pb–Cu alloy (st) in bornite. SEM, phase picture. Scale bar 0.1 mm

Syntetyczny tiospinel (grupa linneitu?) jest izotropowy. W powietrzu charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 3) i barwą żółtawo-zielonkawą, zbliżoną do staninu. W olejku cedrowym opisywany minerał wykazuje wyraźny oliwkowy odcień barwy. W systemie roztworów stałych $\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-Ni}_3\text{S}_4\text{-Co}_3\text{S}_4\text{-Cu}_3\text{S}_4$ składem swoim zbliżony jest do wzoru FeCo_2S_4 i odpowiada członowi pośredniemu pomiędzy linneitem (Co_3S_4), greigitem (Fe_3S_4) a flechterytem (CuCoNiS_4). Zawiera domieszkę Ni (do 2,5% wag.) oraz Cu (do 3% wag.). W katalogu minerałów rudnych (Criddle, Stanley 1993) tego typu faza krystaliczna nie jest wymieniana. Prace nad analizą rentgenostrukturalną omawianego tiospinelu będą kontynuowane.

Tabela 3. Zdolność refleksyjna tiospinelu – Co (FeCo_2S_4) w powietrzu
Reflectance of thiospinel – Co (FeCo_2S_4) in air

Długość fali [nm]	R [%]	R linneitu ¹ [%]	R linneitu ² [%]	R greigitu ¹ [%]	R greigitu ² [%]
440	38,0	43,1	42,2	29,0	31,7
460	40,1	42,0	43,0	29,2	32,2
470	41,0	–	43,5	–	32,4
500	43,4	42,5	45,0	29,8	33,2
540	46,4	43,6	47,0	30,7	34,2
546	46,8	–	47,3	–	34,3
580	49,0	44,7	48,95	31,9	35,3
589	49,6	–	49,4	–	35,6
600	50,2	45,2	49,9	32,4	35,9
620	51,2	45,8	50,7	33,2	36,45
650	52,2	–	51,95	–	37,6

¹ według Picota, Johana (1982)

² według Criddle'a, Stanleya (1993)

Antymonek Ni jest silnie anizotropowy. Charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną oraz barwą kremowowrzosową do kremowoliliowej na tle szaroniebieskawy stopów ołowiwych. Zdolność refleksyjna antymonku Ni jest wyższa od ołowiu syntetycznego a zbliżona do omawianego powyżej tiospinelu. W świetle żółtym ($\lambda = 580 \text{ nm}$) zdolność refleksyjna waha się od 43,0 do 43,5%. Opisywany antymonek tworzy bardzo małe ziarenka (o maks. średnicy około 10 mikrometrów) w obrębie kulistowalnych form siarczku miedzi. Zawiera on Cu (maks. do 2% wag.), As (maks. do 6,5% wag.), Co (do 8% wag.) oraz ślady Fe (do 0,5% wag.). Wzór opisywanego minerału nie został dokładnie wyznaczony z uwagi na brak wzorca antymonowego w trakcie wykonywanej analizy w mikroobszarze.

Chromit jest rzadziej spotykany w żuźlach pomiedziowych. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną, barwą szarą. Jest wyraźnie ciemniejszy od magnetytu. W żuźlach chromit tworzy struktury typowe dla skał magmowych głębinowych, np.

piroksenitów lub hornblendytów. Mineral ten widoczny jest w jądrach auto- i hipautomorficznych kryształów magnetytowych lub tworzy bardzo drobne hipautomorficzne ziarna, nie przekraczające kilku mikrometrów średnicy. Na granicy pomiędzy magnetytem a chromitem występuje faza przejściowa o zdolności refleksyjnej niższej od magnetytu oraz barwie ciemniejszej od magnetytu, a jaśniejszej odchromitu.

Magnetyt jest izotropowy. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną i barwą szarą z odcieniem brązowym. Magnetyt tworzy automorficzne i hipautomorficzne kryształy o średnicy do 30 mikrometrów. W jądrze większości obserwowanych kryształów magnetytowych występuje chromit. Minerale przezroczyste z reguły otaczają kryształy magnetytowe. Rzadko obserwuje się wrostki magnetytu w klinopiroksenach szeregu diopsyd-akmit.

Wyniki badań żużli wskazują, wbrew wcześniejszym przypuszczeniom petrografów zajmujących się żużlami (Bielankin et al. 1957), że ołów w żużlach pomiedziowych nie wchodzi do krzemianów, a tworzy własne fazy krystaliczne oraz stopy z różnymi metalami. Podobnie zachowuje się cynk, który wraz z miedzią i żelazem tworzy najprawdopodobniej siarczkowy, metastabilny roztwór, a następnie w trakcie spadku temperatury krystalizuje przy brzegach bornitowych ziarn kulistych lub owalnych. Większość miedzi, która w wyniku topienia rudy siarczkowej w piecu szybowym przeszła do żużli, została związana w bornicie i miedzi metalicznej. Część miedzi połączyła się z ołowiem, tworząc różnego rodzaju stopy zawierające od 1,5 do 39% wag. Cu. Jedynie nieznaczna ilość została wchłonięta przez antymonek Ni (do 2% wag.), tiospinel (do 3% wag.), sfaleryt (do 3,5% wag.), srebro (do 2% wag.) oraz arsenek Ni-Co (do 2% wag.).

ZAKOŃCZENIE

Obserwacje mikroskopowe żużli pomiedziowych wykazały bardzo zróżnicowany skład pod względem zawartości związków metali i półmetali w zależności od okresu pobrania próbek. Wskazuje to na dużą ich niejednorodność, wynikającą z zastosowanego sposobu otrzymania miedzi z koncentratu siarczkowego w hucie „Głogów”. W badanych żużlach stwierdzono występowanie faz metalicznych, siarczków, arsenków, antymonków i tlenków, zawierających między innymi Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe i Cr. W obecnym systemie oceny technicznej surowców na potrzeby drogownictwa, produkcji materiałów ściernych, produkcji cementów itd., nie opracowano dotychczas wymagań normowych dla żużli pomiedziowych. Z uwagi na bardzo drobną postać faz krystalicznych zawierających metale i półmetale oraz znaczne ich rozproszenie w żużlach, mogą one zostać w łatwy sposób uwolnione i w postaci pyłu przeniknąć do gleby oraz wód powierzchniowych. Wykorzystanie ich jako surowca ściernego lub w drogownictwie może doprowadzić do koncentracji metali ciężkich, szczególnie wtedy, gdy żużel będzie narażony na bezpośrednie ścieranie.

Stwierdzone w żużlach pomiedziowych związki chemiczne metali i półmetali z reguły nie są trwałe w warunkach hipergenicznych i łatwo przechodzą w różne postacie tlenków, wodorotlenków, fosforanów, siarczanów i związków kompleksowych, przeni-

kając do wód gruntowych i poziomów wodonośnych (Polański 1988; Jarosiński, Nataneek 1988; Kabata–Pendias, Pendias 1993). Występowanie pierwiastków i związków chemicznych szkodliwych dla środowiska w żużlach pomiedziowych stanowi istotny problem w ich wykorzystaniu. Dlatego też ważną rolę będą odgrywały normy umożliwiające rzetelną ocenę tego typu surowca. Pozwoli to na zmniejszenie ryzyka uruchomienia szkodliwych pierwiastków i lokalnego skażenia środowiska.

LITERATURA

- BIELANKIN D.S., IWANOW B.W., ŁAPIN W.W. (1957), *Petrografia kamieni sztucznych*, Warszawa, Wyd. Geol.
- CHAMER R. (1980), *Rudy i Metale Nieżelazne*, 25 (8), s. 337–341.
- CRIDDLE A. J., STANLEY C.J. (1993), *Quantitative data file for ore minerals*, London, Chapman & Hall.
- JCPDS (1980), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Mineral Powder Diffraction File, Data Book, Philadelphia.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W. (1988), *Zagospodarowanie odpadów pochromowych*, Arch. Ochrony Środowiska 3/4, s. 185–196
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. (1993), *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Warszawa, Wyd. Nauk. PWN.
- KOSTOV I., MINCEVA-STEFANOVA J. (1981), *Sulphide minerals, crystal chemistry, parageneses and systematics*, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 212.
- KUCHA H., MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., WIECZOREK A. (1981), *The replacement of rutile by chalcocite in the Zechstein copper ores of the Fore-Sudetic Monocline*. Mineral. Polon. 12, 1, 69–76.
- MAŚLANKIEWICZ K., SZYMAŃSKI A. (1976), *Mineralogia stosowana*, Warszawa, Wyd. Geol.
- POLAŃSKI A. (1988), *Podstawy geochemii*, Warszawa, Wyd. Geol., s. 634.
- RAMDOHR P. (1975), *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Berlin, Akademie-Verlag.
- RZECHAŁA J. (1994), *Gospodarcze wykorzystanie odpadowego ścierniwa z żużla pomiedziowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Nr 28, s. 207–218.
- SIEDOROWICZ J. (1974), *Przegląd Budowlany*, Nr 46 (2), s. 215–217.
- STYPUŁKOWSKI B., SZYDŁO A. (1995), *Badania i analiza mas mineralno-asfaltowych zawierających kruszywa z żużla pomiedziowego*, Raport serii SPR nr 23/95, Instytut Inżynierii Ładowej, Politechnika Wroclawska.
- SUWAŁA E. (1985), *Gospodarka Materiałowa*, Nr 8, s. 215–217.
- SZYMAŃSKI A., SZYMAŃSKI J.M. (1989), *Hardness estimation of minerals, rocks and ceramic materials*, Warszawa, PWN, Elsevier.
- SZYMAŃSKI A. (1989), *Technical mineralogy and petrography*, Parts A and B, Warszawa, Elsevier.
- UYTENBOGAARDT W., BURKE E.A.J. (1971), *Tables for microscopic identification of ore minerals* New York, Dover Publ. INC., 430.
- VELASCO F., PESQUERA A., AUTEFAGE F. (1981), *Relation entre reflectivite et teneur en fer dans les sphalerites*, Can. Mineral. 19, s. 593–597.
- WINCHELL A.N., WINCHELL H. (1964), *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances, optical properties of artificial minerals*, New York, Academic Pres.
- Muszer A.** (1996), Petrographical and mineralogical characteristic of the metallurgical slags from Copper Foundry „Głogów”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 193–202 (Polish text).

The main aim of the study of the metallurgical slags was to their petrographical and mineralogical characteristic, identity and description of mineralogical phases of particular metals and semi-metals, and presentation of menaces connected with their release to the natural environment.

Samples were described macroscopically and using stereoscopic microscope. Next, thin sections and polished specimens were studied by means of transmitted and reflected light microscopy. Reflection of synthetic minerals was measured by Nikon's Photometer P-101 using reflection standard Zeiss SIC-858 unit. Measurements of microhardness were done by microhardness testing machine PMT-3 by Vicker's method. The author investigated the slags as well as made some experiments on the samples by using scanning microscope SEM 515 (Phillips) to analyse the radiation spectrum.

Microscopic observations of the slags showed their strong differentiation. This indicates a great heterogeneity of the slags, which is a result of imperfection of metallurgical process of copper smelting. Slags are of dense texture. They contain fine pores and large pores which are oval and round in cross-section, in some places connected with each other. Fine-grained needle-shaped structure and phanero-crystalline structure (from open-crystalline to aphanitic) dominate in these samples. Various forms of crystals connected with polycrystalline aggregates are visible under microscope. Glassy phase occurs between them and it forms a filling mass within suspending crystalline matter, which is represented by needle-shaped crystals, skeletal and dendrite minerals, from isomorphical series diopside (CaMgSiO) – acmite (NaFeSiO), (tab.1). The content of Zn (to 2% of weight) and presence of Na, Al in the transparent minerals may indicate the augite series.

Hardness measurements of the metallurgical slag were done by Vicker's method, according to standard measurement. These measurements showed a considerable dispersion of hardness from $2,35 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($239,7 \text{ kG/mm}^2 = 4.2$ in Mohs's scale) to $1,82 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ($1854.4 \text{ kG/mm}^2 = 8.3$ in Mohs's scale) with average value of $8,86 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($903.4 \text{ kG/mm}^2 = 6.4$ in Mohs's scale). The anisotropy of hardness indicates irregularity of crystallization of the copper slags and distinct structural and textural variations.

Synthetic compounds, metals and intermetallic combinations occur not only in interstitis between diopside–acmite pyroxenes and obsydian but also within klinopyroxenes. Mineral phases containing Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe and Cr have been found in studied slag. Synthetic bornite and copper dominate among the non-transparent minerals. The following minor phases occur: arsenide Ni–Co silver, lead, sphalerite, thiospinel (group linneite?), antimonide, chromite, magnetite and alloys of Pb with Cu, Ag, Sb, Ni and Co. The sizes of particular synthetic minerals range from a few micrometers to 0.5 mm in diameter. They form irregular, spherical and oval shapes. Locally the author observed concretions of grains and spherules in the mineral aggregates.

Mineral phases of metals and semi-metals generally are unstable in hipergenic environment and they change easily to various forms of oxides, hydroxides, phosphates, sulphurs and complex compounds, which penetrate ground-waters.

The occurrence of heavy metals in the copper slags creates a demand for legal environmental regulations.

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

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF EGYPTIAN MAGNESITE ORE

Egyptian magnesite ore (43.32% MgO) from the Eastern Desert was leached with aqueous hydrochloric acid. The following optimum conditions of leaching were determined: ore particle size -0.5 mm, temperature 60 °C, leaching time 15 min, HCl to MgO molar ratio 1.06, and liquid/solid ratio of 2.5:1 ml/g. These conditions lead to recovery of about 99.1% MgO. Resultant liquor was first treated with calculated amount of sulphuric acid in order to precipitate calcium ions and then was neutralized to remove ferric ions. Optimum conditions of this purification procedure were determined. Purified magnesium chloride solution was evaporated and magnesium chloride crystals of 99.5% purity were obtained. Block flowsheet of this process was proposed.

INTRODUCTION

Many processes have been adapted to produce magnesium chloride from magnesites by leaching with hydrochloric acid. Pertl (1973) treated crude magnesite calcined at 800 °C of 0.1–1.0 mm particle size with water followed by passage of HCl gas through this suspension at about 100 °C to produce magnesium chloride. Horak et.al. (1974) leached calcined ore containing more than 8.6% MgO with HCl (16–25%). Harris et. al. (1988) first ground magnesite to 60% less than 6 mesh particle size, calcined it at 700 °C for 2 hours and then treated with 35.5% HCl solution in a stirred tank. On the other hand, Jeny et.al. (1976) dissolved magnesium minerals without calcination countercurrently with 18–21% HCl solutions. Sen et.al. (1984) leached Jhiroli magnesite ore (MgO 45%) of 100% less than 60 mesh particle size at 100 °C for 45 minutes. Mejdal et.al. (1990) leached magnesite with 30% HCl at relatively low temperature of 85–90 °C. Ya et.al. (1990) prepared magnesium chloride from boromagnesite using a salting out process.

In this study a sample of Egyptian magnesite was leached with aqueous hydrochloric acid, treated with calculated amount of sulphuric acid, neutralized and then filtered. Resultant filtrate was evaporated to obtain hydrated magnesium chloride. The block flowsheet of the process is proposed.

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

EXPERIMENTAL

Raw material and apparatus

A sample of magnesite from the Eastern Desert (Egypt) and 32% pure hydrochloric acid were used. The reaction was performed in a 500 ml round bottom thermostated flask. Reaction mixture was agitated at a rate of 500 r.p.m. and then filtered under vacuum in a Buchner-type filter using polypropylene filter cloth of 200 mesh aperture size.

Procedure

Calculated amount of magnesite was added gradually into agitated hydrochloric acid solution in the reaction flask. After the desired reaction time, slurry was treated with calculated amount of sulphuric acid to precipitate calcium, neutralized to pH 7.0–7.5, and filtered from silica, calcium sulphate, ferric oxide and other impurities. The filtrate was analysed for MgO content and then evaporated. Resultant crystals were analysed for total MgO content. The residue was washed two times with warm water. Filtration and washing times were recorded to calculate the filtration rate. At applied pressure difference 600 mm Hg the rate of filtration (in tonnes of MgO produced per square meter per day) is given by the equation:

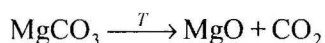
$$F = W \cdot 10^{-6} \cdot 86400 / A \cdot 10^{-4} \cdot 0.8T$$

where:

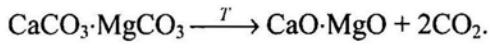
- F – filtration rate, tonne MgO/m²·day,
- W – weight of MgO in filtered solutions,
- A – filter area, cm²,
- T – filtration and washing times in seconds,
- 0.8 – ratio of effective filter area to total filter area.

Characterisation of magnesite ore

Chemical, X-ray diffraction, thermal and sieve analyses of the magnesite ore were performed and the results were published elsewhere, Abdel-Aal et.al. (1994). The sample contained 43.32% of MgO and low contents of CaO, SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃. X-ray diffraction of ore indicates that the major mineral is magnesite (MgCO₃) while dolomite (CaCO₃·MgCO₃) and antigorite (3MgO·2SiO₂·2H₂O) are minor minerals. Thermal analysis of the ore shows two endothermic reactions, one at 550 °C due to the decomposition of magnesite:



and the second at 850 °C due to the decomposition of dolomite:

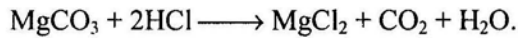


Particle size distribution of the crushed ore as received reveals that the ore contains little (12.4%) of fine fraction (-0.5 mm). The MgO content in different fractions are roughly similar.

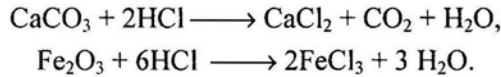
RESULTS AND DISCUSSION

Leaching

Leaching is based on the decomposition of the magnesite with hydrochloric acid according to the following equation:



Moreover, hydrochloric acid reacts with some impurities e.g.:



The main factors affecting the leaching are: particle size, reaction temperature, reaction time, liquid/solid ratio and stoichiometric ratio of hydrochloric acid to MgO. These factors were systematically studied.

Effect of particle size

Decrease in the particle size leads to the increase in surface area, which promotes the reactivity. On the other hand, size reduction is a costly operation and should be

Table 1. Effect of particle size of tested magnesite on the MgO recovery

Particle size, % (-0.5 mm fraction*)	MgO recovery %
0	79.10
25	83.90
50	86.60
75	88.40
100	90.65
100**	91.31

* The remaining was $-4.0 + 0.5$ mm fraction.

** 100% of -0.335 mm fraction.

avoided, if possible. A series of experiments was carried out using different proportions of ore of different particle sizes from -0.5 mm and $-4.0+0.5$ mm. Additionally,

relatively fine ore (-0.335 mm) was tested. The experiments were conducted at 50 °C for 30 minutes at liquid/solid ratio 4:1 ml/g with about 18% hydrochloric acid and at stoichiometric ratio $\text{HCl}:\text{MgO} = 1$. Reaction products were analysed and the MgO content was referred to the original MgO content in the ore in order to calculate the MgO recovery. Results given in Table 1 revealed that the optimum particle size of the magnesite ore for leaching is -0.5 mm (-35 mesh) where 90.65% MgO recovery was achieved. Further grinding of the ore to -0.335 mm particle size gives insignificant increase in MgO recovery.

Effect of reaction temperature

Experiments were performed at temperature ranging from 30 to 80 °C. At lower temperatures, where the viscosity of liquid phase is higher which leads to a decrease in the mobility of reacting ions and consequently lowers the reaction rate. On the other hand, higher temperatures result in excessive foam formation together with increasing corrosivity of hydrochloric acid. The leaching was examined under the following conditions:

- Particle size – 100% -0.5 mm,
- Reaction time – 30 min,
- Liquid/solid ratio – 4:1 ml/g,
- Stoichiometric ratio HCl/MgO – 1.0,
- Acid concentration – 18%.

Results are given in Fig. 1 which reveal that the MgO recovery increase with increasing temperature. The optimum temperature is 60 °C which gives 94.18% MgO recovery. Further increase of the temperature gave no increase in MgO recovery.

Effect of reaction time

To study the effect of reaction time on the MgO recovery, experiments were carried out under the above conditions for different periods (5–60 min). Results are given in Fig. 2 which reveal that the reaction of magnesite with hydrochloric acid is a spontaneous reaction of a high rate. Practically, the recovery of MgO equal to 82.23% was obtained after 5 minutes. It is obvious that recovery of MgO increases with the increasing reaction time. The optimum reaction time is 15 minutes where 93.38% of MgO recovery is achieved. Increase of reaction time over 15 minutes gives no appreciable increase in MgO recovery.

Effect of liquid/solid ratio

To study the effect of liquid/solid ratio on MgO recovery and MgCl_2 concentration, experiments were carried out at liquid/solid ratio changing from 6.0:1 to 2.5:1 ml/g. Results are presented in Fig. 3 which shows that higher liquid/solid ratio leads to lower magnesium chloride concentration (14.18%) which requires more energy to evaporate. On the other hand, at lower liquid/solid ratio (2.1:1), the filtrate becomes supersaturated which results in crystallization and losses of MgCl_2 during filtration.

The optimum liquid/solid ratio is 2.5:1 ml/g which gives 94.66% MgO recovery and 32.98% of MgCl₂ in the filtrate.

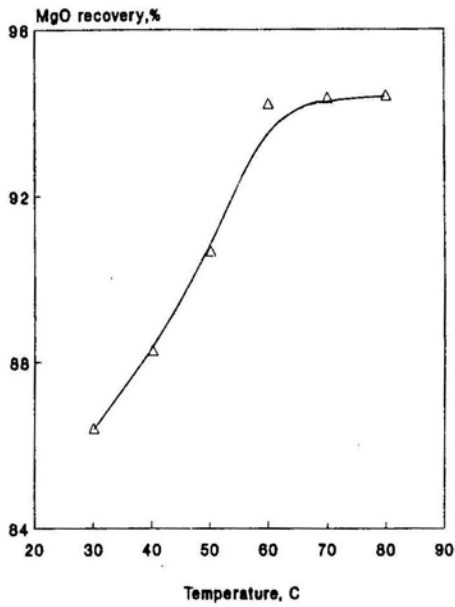


Fig. 1. Effect of temperature on MgO recovery

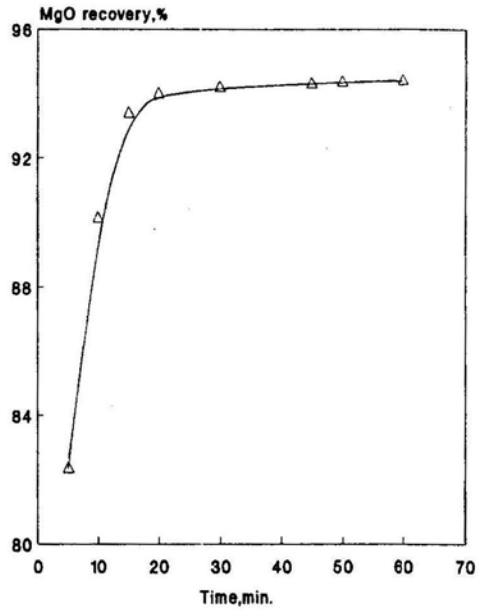


Fig. 2. Effect of reaction time on MgO recovery

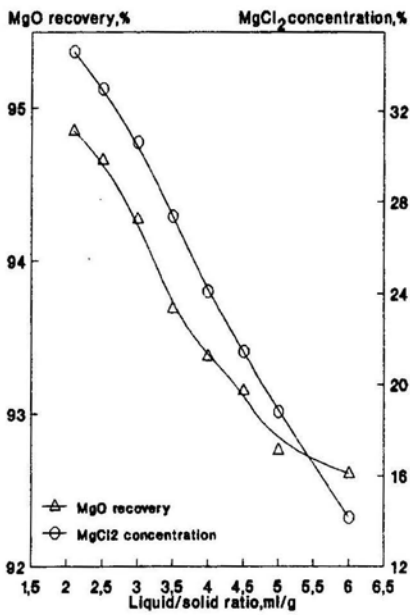


Fig. 3. Effect of liquid/solid ratio on MgO recovery and magnesium chloride concentration

Effect of HCl/MgO stoichiometric molar ratio

The effect of molar ratio of HCl to MgO on MgO recovery and MgCl₂ concentration was studied by changing this ratio from 1.00 to 1.10 under the optimum experimental conditions. Results are given in Fig. 4. The increase in HCl/MgO molar ratio leads to increase of MgO recovery which at ratio 1.06 reaches 99.1%. Further increase in this molar ratio produces an increase of free HCl content in magnesium chloride solution and does not produce an increase in MgO recovery.

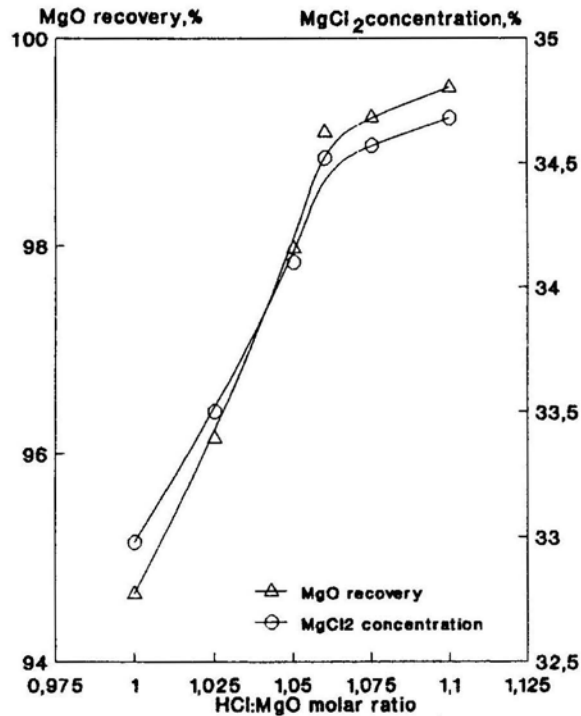


Fig. 4. Effect of HCl/MgO mole ratio on MgO recovery and MgCl₂ concentration

Optimum of the leaching conditions

The optimum conditions and results of decomposition of the magnesite ore with HCl are summarised in Table 2. The maximum MgO recovery achieved is 99.10%.

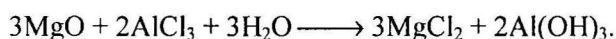
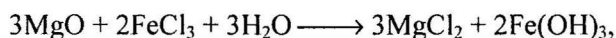
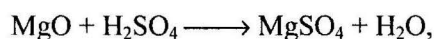
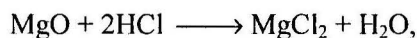
Purification

Calcium ions, the major dissolved impurity are precipitated as sulphates using sulphuric acid, Jeny (1978) and Grill et. al. (1980). The effect of sulphuric acid to calcium oxide molar ratio on calcium removal efficiency was studied. Other dissolved impurities like iron, aluminium and manganese are removed by precipitation at pH

Table 2. Optimum conditions and results of magnesite leaching

Conditions:	
Particle size	100%–0.5 mm
Temperature, °C	60
Reaction time, min	15
Liquid/solid ratio, ml/g	2.5:1
HCl acid stoichiometry	1.06
HCl concentration, %	18
Results:	
MgO recovery, %	99.10
MgCl ₂ cocentration, %	34.52

7.0–7.5 for 10 minutes at 60 °C by addition of various additives. These were chemically pure magnesium oxide (pH of its slurry was 10.4), magnesite (pH 9.2), magnesite calcined at 550 °C (pH 10.2), magnesite calcined at 850 °C (pH 10.4) and freshly prepared magnesium hydroxide (pH 10.5). The main reactions in this stage are:



REMOVAL OF CALCIUM

Effect of H₂SO₄/CaO mole ratio

Experiments were carried out to study the effect of H₂SO₄/CaO mole ratio on the efficiency of calcium removal under the following conditions:

Temperature: ambient, time: 10 min, acid concentration: 98%.

The results (Table 3) reveal that increasing H₂SO₄:CaO mole ratio leads to increasing removal efficiency of calcium ions up to 93.3% at 1.1 mole ratio. Increasing H₂SO₄/CaO mole ratio higher than the optimum value leads to increasing concentrations of free sulphuric acid.

Table 3. Effect of H₂SO₄:CaO mole ratio on efficiency of CaO removal

H ₂ SO ₄ :CaO mole ratio	Efficiency of CaO removal, %
1.000	79.30
1.025	84.83
1.050	88.95
1.075	91.73
1.100	93.30
1.125	93.63

Removal of iron, aluminium and manganese

Iron, aluminium and manganese are removed by adding one of the following materials: pure magnesium oxide, calcined magnesite at 550 °C, calcined magnesite at 850 °C, and freshly prepared magnesium hydroxide securing the final pH from 7.0–8.2. The added amount is 4% of the amount of leached magnesite ore. The total efficiency of purification is 97.4%.

Filtration

The filtration rate of MgCl₂ solution is 2.18 tonne MgO/m² per day under the following conditions: pressure difference – 600 mm Hg, cake thickness– 8 mm, type of filter cloth – polypropylene, slurry temperature – 60 °C.

Table 4. Chemical analysis of magnesium chloride product

Constituent	%
MgO	19.74
Cl ⁻	34.92
CaO	0.09
SO ₃	0.15
MnO ₂	0.008
Fe ₂ O ₃	0.001
Al ₂ O ₃	0.001

Quality of product

The produced magnesium chloride was evaporated till the specific gravity of the solution reached 1.45 g/ml. The solution was cooled and magnesium chloride hexahydrate was crystallized. The resultant MgCl₂·6H₂O was analysed (Table 4). The purity of magnesium chloride crystals was about 99.5% with total dissolved impurities content 0.25%.

CONCLUSIONS

Leaching of Egyptian magnesite ore from Eastern Desert was examined. Recovery of 99.1% MgO was achieved under the following leaching conditions: particle size 100% -0.5 mm, temperature 60 °C, reaction time 15 minutes, liquid/solid ratio 2.5:1

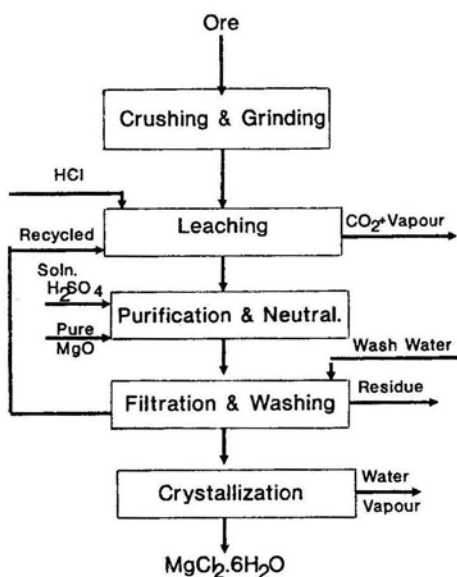


Fig. 5. Block flowsheet for production of magnesium chloride from Egyptian magnesite ore

ml/g and hydrochloric acid to magnesium oxide molar ratio 1.06. The resultant slurry was treated with H_2SO_4 to precipitate calcium ions then neutralized to remove iron, manganese and aluminium impurities. The slurry was then filtered at the rate of 2.18 tonne MgO/m^2 -day at 600 mm Hg pressure difference. The purity of produced magnesium chloride crystals reaches 99.5%. The proposed process flowsheet is given in Fig. 5.

REFERENCES

- ABDEL-AAL E.A., IBRAHIM I.A., RASHAD M.M., ISMAIL A.K. (1994), *Hydrometallurgical processing of Egyptian magnesite ore for production of magnesium sulphate*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 165–175.
- Encyclopaedia of chemical technology* (1969), Kirk-Othmer, II Ed., Vol. 12 (10) Canterford.
- GRILL M., GROHMANN H. (1980), *Large scale recovery of high purity magnesium oxide*, *Veitscher Magnesitwerke Austrian* 78, 3, 328.
- HARRIS G.B., PEACY J., MONETTE S. (1988), *Manufacture of concentrated magnesium chloride for production of magnesium*, Pamour Inc., Braz. Pedido PI BR 87, 02, 745.
- HORAK V., SPACEK V., SOUKUP V. (1974), *Recovery of magnesium chloride solution*, *Czech* 155, 586.

- JENY J., JEDLICKA H., BOROCLY P., GON S., DIEFT F. (1976), *Pure MgO*, Ruthmer Indsriearglage A-G Brom. Pedido 75. 099.
- JENY J. (1975), *Removal of calcium from acidic salt solutions*, Ruthmer Engineering G.m.b.H, Ger. Offen 2, 638, 123.
- MEJDAL G., MARCUSSEON J.B., TRETEN K.W. (1990), *Preparation of high purity MgCl₂ by leaching of magnesium minerals with HCl for Mg manufacture*, Norsk Hydro A/S Fr. Demande FR2, 648, 126.
- PERTL I.A. (1973), *Magnesium oxide manufacture from magnesite*, Osterreichish Amerikanische Magnesite A-G, Ger. Offen 2, 137, 373.
- SEN GUPTA D.K., MUKHERJEC S.K. (1984), *Extraction of chemical grade magnesium from Jhiroli magnesite*, J. Mines. Met. Fuels 32 (4-5), 185-8.
- YA D., WANG C., LI J. (1990), *Production of boric acid and magnesium chloride from boromagnesite by hydrochloric acid salting out process*, Huben Research Institute of Chemistry Faming Zhuanti Shengqing Gongkai Shumingshu, CN 1, 042, 884.

Abdel-Aal E.A., Ibrahim I.A., Rashad M.M., Ismail A.K., Hydrometalurgiczna przeróbka egipskich rud magnezytowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 207-216 (w jęz. angielskim).

Ługowano za pomocą 32% roztworu kwasu solnego rudę magnezytową z Pustyni Wschodniej zawierającą 43% MgO. Określono, że optymalne warunki procesu to: wielkość ziarn -0,5 mm, temperatura 60 °C, czas ługowania 15 minut, stosunek molowy HCl do MgO 1,06 oraz stosunek fazy ciekłej do stałej jak 2,5:1 ml/g. Warunki te pozwoliły na odzyskanie około 99,1% MgO. Otrzymany w wyniku ługowania roztwór traktowano obliczoną ilością kwasu siarkowego w celu wytrącenia jonów wapnia a następnie roztwór neutralizowano w celu usunięcia jonów żelaza. Określono także optymalne warunki tej operacji. Oczyszczony roztwór chlorku magnezu poddano odparowaniu i otrzymano krystaliczny MgCl₂ o czystości 99,5%. W pracy zaproponowano blokowy schemat przerobu badanych rud.

Tomasz CHMIELEWSKI*

ŁUGOWANIE METALI Z RUD, KONCENTRATÓW, PÓLPRODUKTÓW I ODPADÓW

Ługowanie jest procesem chemicznym, w którym metal przeprowadza się z fazy stałej do roztworu. Jest to podstawowa operacja jednostkowa we wszystkich technologiach hydrometalurgicznego odzysku metali z ich surowców. W pracy omówiono najczęściej stosowane metody ługowania, kryteria doboru czynników ługujących oraz dokonano analizy warunków ługowania dla poszczególnych surowców.

WPROWADZENIE

Hydrometalurgia wraz z pirometalurgią stanowią dział metalurgii zwany metalurgią ekstrakcyjną. Wspólnym celem zarówno piro-, jak i hydrometalurgii jest odzyskanie metalicznych składników użytecznych z surowców mineralnych w celu otrzymania metali, stopów metalicznych lub związków metali. O ile w pirometalurgii procesy technologiczne zachodzą w piecach, w wysokich temperaturach ciekłego żuźla, o tyle odzyskiwanie metali w procesach hydrometalurgicznych następuje w temperaturach zwykle nie przekraczających 100 °C i jest prowadzone głównie w roztworach wodnych, czasem z udziałem roztworów organicznych. Znaczna liczba operacji hydrometalurgicznych zachodzi w temperaturach do 100 °C. Temperatury niektórych z nich sięgają 250 °C, a ciśnienia 50 at. Procesy prowadzone są wtedy w reaktorach ciśnieniowych – autoklawach.

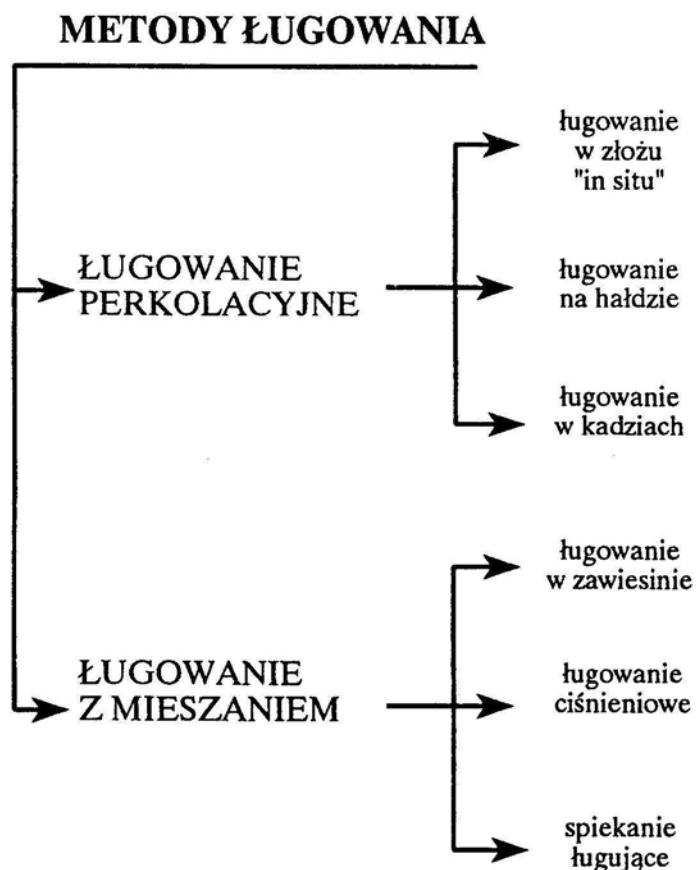
Hydrometalurgia, w odróżnieniu od pirometalurgii, obejmuje więc procesy, w których metale, sole metali lub inne ich związki są otrzymywane z rud, koncentratów, półproduktów lub odpadów, z zastosowaniem procesów chemicznych. Znacznie mniejsza, w porównaniu z hutniczymi, może być w procesach hydrometalurgicznych skala operacji oraz zużycie energii. Hydrometalurgia pozwala też na odzyskiwanie metali z surowców o znacznie niższej zawartości. Są to zasadnicze, pozytywne cechy odróżniające procesy hydro- od pirometalurgicznych (Łętowski 1975, Habashi 1993, Gupta 1990, Bautista et al. 1987). Nie oznacza to, że hydrometalurgia nie ma wad, które muszą być również brane pod uwagę przy doborze metod przeróbki surowców metali.

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

Operacje przeprowadzania metali z fazy stałej do roztworów nazywają się w hydrometalurgii ługowaniem. W niniejszej pracy omówiono niektóre aspekty procesów ługowania: ich rodzaje, główne parametry, zasady doboru czynnika ługującego, problemy z aparaturą, wpływ na środowisko i przykłady zastosowania.

CZYNNIKI ŁUGUJĄCE

We wszystkich technologiach hydrometalurgicznych, po rozdrobnieniu surowca oraz jego wzbogaceniu, jeśli takie operacje są wymagane, stosuje się najpierw ługowanie, mające na celu przeprowadzenie składników użytecznych (metali) z fazy stałej do roztworu. Metody ługowania stosowane w hydrometalurgii przedstawiono schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Metody ługowania stosowane w technologiach hydrometalurgicznych
Fig. 1. Methods of leaching applied in hydrometallurgy

Rodzaj użytego czynnika ługującego oraz sposób i parametry ługowania zależą od składu chemicznego, mineralogicznego i właściwości ługowanego materiału. Ogólne wymagania w stosunku do każdego czynnika ługującego są następujące:

1. Roztworzenie minerałów metalonośnych musi być na tyle szybkie, aby proces mógł być racjonalnie (zarówno technicznie, jak i ekonomicznie) stosowany w skali przemysłowej.

2. Czynniki ługujące muszą być łatwo dostępne, dobrze rozpuszczalne w wodzie, tworzyć trwałe roztwory, być możliwie nietoksyczne i tani.

3. Czynniki ługujące muszą być łatwe do regeneracji i zwracane do obiegu.

W tabeli 1 podano zestawienie najczęściej stosowanych czynników ługujących w hydrometalurgii oraz przykłady surowców, do których ługowania są one najczęściej używane.

METODY ŁUGOWANIA

Wybór metody ługowania surowca zależy głównie od rodzaju, wielkości i składu złoża. Surowiec, który ma być poddawany procesowi ługowania, albo pozostaje w złożu na miejscu (złoża pozabilansowe, hałdy poeksploatacyjne, zwałowiska), albo jest po wydobyciu transportowany do miejsca ługowania. Do surowców ługowanych poza złożem należą: rudy ubogie, rudy do bezpośredniego ługowania, rudy bogate oraz koncentraty. Możliwość skutecznego odzyskiwania metali z rud ubogich, nie nadających się z powodów technologicznych lub ekonomicznych do wzbogacania i przerobu hutniczego, pozytywnie wyróżnia metody hydrometalurgiczne.

Rudy do bezpośredniego ługowania (boksyty, rudy złota, lateryty, rudy uranowe) wymagają jedynie odpowiedniego rozdrobnienia i nie są poddawane procesom wzbogacania. Rudy bogate (np. siarczkowe rudy miedzi, spiekana blenda cynkowa, koncentrat Fe-Ni w ciśnieniowym procesie Sherritt Gordon) są po wydobyciu poddawane wzbogacaniu, w celu uzyskania koncentratu do ługowania.

Metody ługowania można podzielić zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1. Podział ten wyróżnia metody perkolacyjne (nieruchome złożo surowca, laminarny przepływ roztworu ługującego) i metody z wymuszonym, turbulentnym mieszaniem (w reaktorach).

Do metod perkolacyjnych zalicza się:

a) ługowanie w złożu (ługowanie *in situ*, *solution mining*) stosuje się np. do ługowania w złożu ubogich lub pozabilansowych rud miedzi, złóż niewielkich, wyeksploatowanych, np. na zawał, oraz tam, gdzie eksploatacja górnicza nie jest możliwa; obejmuje ono znaczne masy surowca i niskie szybkości reakcji, użycie powietrza lub bakterii *Tiobacillus Ferrooxidans* do regeneracji czynnika ługującego,

b) ługowanie na hałdach i zwałowiskach (*heap leaching* – tlenki, *dump leaching* – siarczki) – stosuje się do wydobytych ubogich surowców lub odpadów, których przeróbka innymi metodami jest nieuzasadniona; nie jest wymagane znaczne rozdrob-

nienie (niskie koszty operacyjne) ani jednorodność pod względem składu i uziarnienia; czynnik ługujący, rozpylany na szczycie hałdy, przeprowadza do roztworu ługowane metale, które wydziela się najczęściej na drodze cementacji żelazem lub w procesie ekstrakcji i elektrolizy; używa się bakterii *Tiobacillus Ferroxidans* do regeneracji czynnika ługującego,

Tabela 1. Najczęściej używane czynniki ługujące i przykłady ich zastosowania

Typ czynnika ługującego	Rodzaj czynnika ługującego	Zastosowanie
Kwasy	rozcieńczony H_2SO_4	tlenki miedzi, tlenki cynku
	rozcieńczony H_2SO_4 + utleniacz	siarczki miedzi, cynku i niklu, tlenkowa ruda uranowa
	stężony H_2SO_4	siarczkowe koncentraty miedzi, lateryty
	HNO_3	siarczki miedzi, niklu i molibdenu, złom Mo, koncentraty uranowe, tlenki cyrkonu
	HCl	ilmenit, kamień niklowy, kasyteryt
Zasady	NaOH	boksyty
	Na_2CO_3	tlenki uranu, szelit
	NH_4OH + sole amonowe + tlen	siarczki miedzi, siarczki niklu, zredukowane lateryty (Ni)
Sole	$Fe_2(SO_4)_3$ lub $FeCl_3$	siarczkowe koncentraty metali nieżelaznych
	$CuCl_2$	siarczkowe koncentraty metali nieżelaznych
	KCN (NaCN) + powietrze	rudy Au i Ag, odpady Cu
	$FeSO_4$ + tlen	siarczek niklu
Woda chlorowa	woda chlorowa, podchloryny	siarczkowe koncentraty Ni, Cu, Zn, Pb, Hg, Mo, zredukowane lateryty (Ni)
Woda	woda	rozpuszczalne: siarczany, chlorki, molibdeniany, wanadany, wolframiany, nadreniany itp.

c) ługowanie w zbiornikach (kadziach) z nieruchomym złożem (*vat leaching*); stacjonarne złożo surowca w specjalnych zbiornikach z perforowanym dnem ługowane jest przeciwwądowno; stosowane najczęściej do bogatszych rud.

Metody z wymuszonym mieszaniem obejmują:

a) ługowanie w zawieszinie (otwarte lub zamknięte reaktory z mieszaniem mechanicznym lub pneumatycznym typu pachuca); stosowane do zmielonych surowców o niskiej przesączalności i znacznej zawartości składników użytecznych; polecane w szybkich procesach kontrolowanych transportem masy na granicy faza stała/roztwór, w których nieskuteczne są inne metody ługowania,

b) ługowanie ciśnieniowe (autoklawy z mieszaniem mechanicznym lub parowym); bez tlenu – dla procesów nie wymagających utleniaczy, których szybkość

znacznie rośnie w temperaturach powyżej 100 °C; w obecności tlenu pod ciśnieniem – gdy tlen jest konieczny jako czynnik ługujący lub regeneruje inny czynnik, np. Fe(II),

c) spiekanie ługujące (warniki, mieszarki, piece obrotowe) stosowane do surowców, których ługowanie innymi metodami nie jest możliwe; ulegających zestaleniu w pierwszym etapie ługowania; spiekanie prowadzi się w temperaturze ok. 200 °C, po czym produkt ługuje się wodą.

Tabela 2. Metody ługowania, parametry i urządzenia

Metoda ługowania	Ciśnienie, kPa	Temp., °C	Mieszanie	Rozdrobnienie	Czas ługowania	Urządzenia	Przykłady
w złożu (in situ)	normalne	otoczenia	bez	bryły	lata	nie wymagane	miedź, uran
na hałdzie	normalne	otoczenia	bez	bryły	miesiące	nie wymagane	miedź, uran, złoto
w nieruchomym złożu	normalne	otoczenia	bez	piaski	dni	zbiorniki (kadzie) z perforowanym dnem	miedź, uran, złoto
w zawieszynie z mieszaniem	normalne	<100	mechaniczne, sprężone powietrze	drobne ziarna	godziny	mieszalniki Dorr'a, ługowniki pachuca	miedź, złoto, ZnO, fosfaty
	1000–1200	110–200	mechaniczne, parowe, obrotowe	drobne ziarna	godziny	autoklawy	boksyty, lateryty, siarczki niklu
spiekanie	normalne	~200	bez	drobne ziarna	godziny	warniki, piece obrotowe, mieszarki	szlamy anodowe, piaski monacytowe, ilmenit

W tabeli 2 zestawiono przykłady zastosowania różnych metod ługowania wraz z najważniejszymi parametrami i wymaganymi urządzeniami. Do najbardziej rozpowszechnionych w skali przemysłowej należą metody ługowania w złożu i na hałdzie. Metody te, ze względu na niewielkie wymagania pod względem rozdrobnienia i składu surowca, parametrów oraz urządzeń, są najbardziej ekonomiczne. Ujemną cechą metod ługowania w złożu i na hałdzie jest niewielka szybkość reakcji oraz stosunkowo niski stopień odzysku metali. Metody z wymuszonym mieszaniem są wprawdzie stosowane głównie do surowców bogatszych, to jednak na największą skalę zostały zastosowane w procesach ługowania cyjankowego złota (CIP lub RIP). W tabeli 3 przedstawiono przykłady zastosowania takich metod ługowania.

Tabela 3. Przykłady przemysłowego zastosowania ługowania w złożu i na hałdzie

Zakład	Typ ługowania	Zawartość Cu, %	Obecność bakterii	Roczna produkcja Cu t/rok
Duval, Copper Basin (USA)	na hałdzie	0.31	?	23000
Duval Esperanga Mine (USA)	na hałdzie	0.15–0.2	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	2500
Bluebird Mine, Miami (USA)	na hałdzie	0.5	?	6800
Degtyarsky (Rosja)	w złożu i na hałdzie	zmienna	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	900
Kosaka Mine (Japonia)	w złożu	0.15–0.25	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	800
Canaeta (Meksyk)	w złożu i na hałdzie	zmienna	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	9000
Rio Tonto (Hiszpania)	na hałdzie	zmienna	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	8000
Santa Domingo (Portugalia)	w złożu	zmienna	<i>Tiobacillus Ferrooxidans</i>	670

Ługowanie roztworami H_2SO_4 lub HCl w obecności tlenu lub żelaza(III)

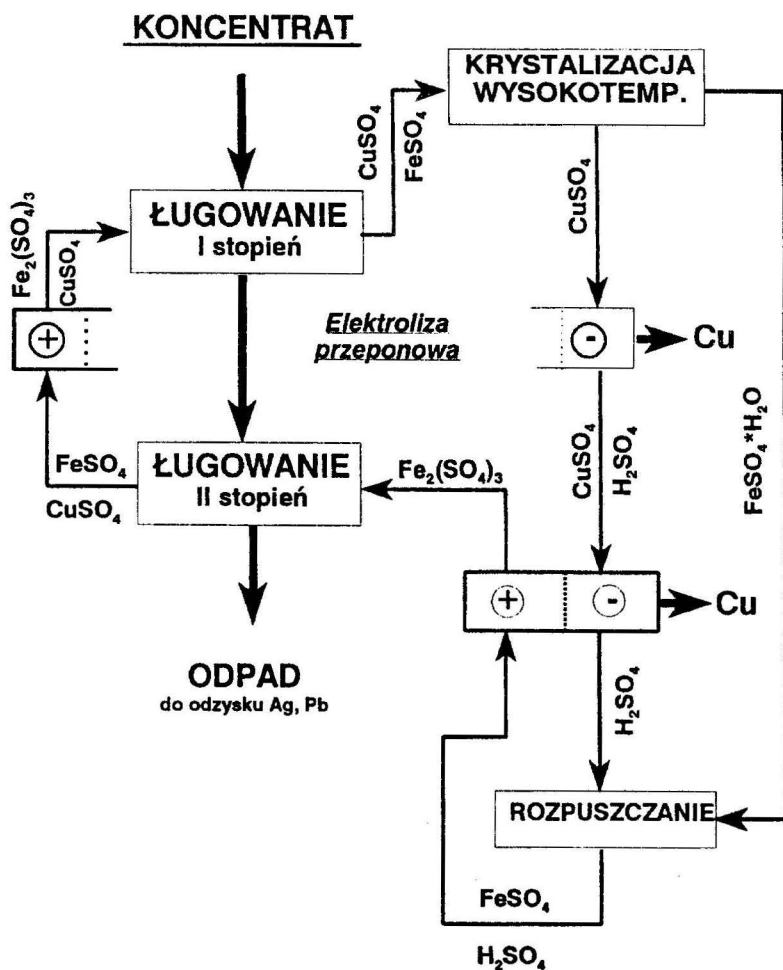
Kwaśne roztwory utleniaczy, głównie zawierające żelazo(III), są często stosowanym czynnikiem ługującym (Dutrizac 1974, Łętowski 1979). Roztwory soli żelaza należą do tanich i najbardziej skutecznych czynników ługujących, zwłaszcza siarczków miedzi, ze względu na ich wysoki potencjał redox, znaczną szybkość reakcji, łatwość regeneracji różnymi metodami oraz niską cenę. Cechą szczególnie wyróżniającą roztwory żelaza(III) jest właśnie łatwość ich regeneracji przy użyciu tlenu, mikroorganizmów lub na drodze elektrolizy przeponowej. Tlen pod ciśnieniem stanowi również skuteczny czynnik ługujący, metody stosujące tlen wymagają jednakże stosowania aparatury ciśnieniowej i temperatur przekraczających 100 °C (Chmielewski, Charewicz 1984, 1985).

Roztwory kwasu siarkowego zawierające Fe(III) jako czynnik ługujący zostały zaproponowane w tzw. „kwaśnej” metodzie Politechniki Wrocławskiej do hydrometalurgicznego odzysku miedzi i metali towarzyszących z polskich koncentratów siarczkowych otrzymywanych w KGHM „Polska Miedź” S.A. (Łętowski et al. 1975, 1976, 1978). Schemat tej technologii, uwzględniający zastosowanie elektrolizy przeponowej do jednoczesnego wydzielania miedzi katodowej i anodowej regeneracji Fe(II) do Fe(III) przedstawiono na rys. 2. Drugi wariant tej technologii oparty był na zastosowaniu procesów ciśnieniowych do rozdzielania, wydzielania miedzi i regeneracji Fe(II) do Fe(III).

Ługowanie ciśnieniowe

Ługowanie ciśnieniowe stosuje się albo wtedy, gdy jego szybkość wyraźnie rośnie z temperaturą bez obecności tlenu lub innego utleniacza (ługowanie boksytów w pro-

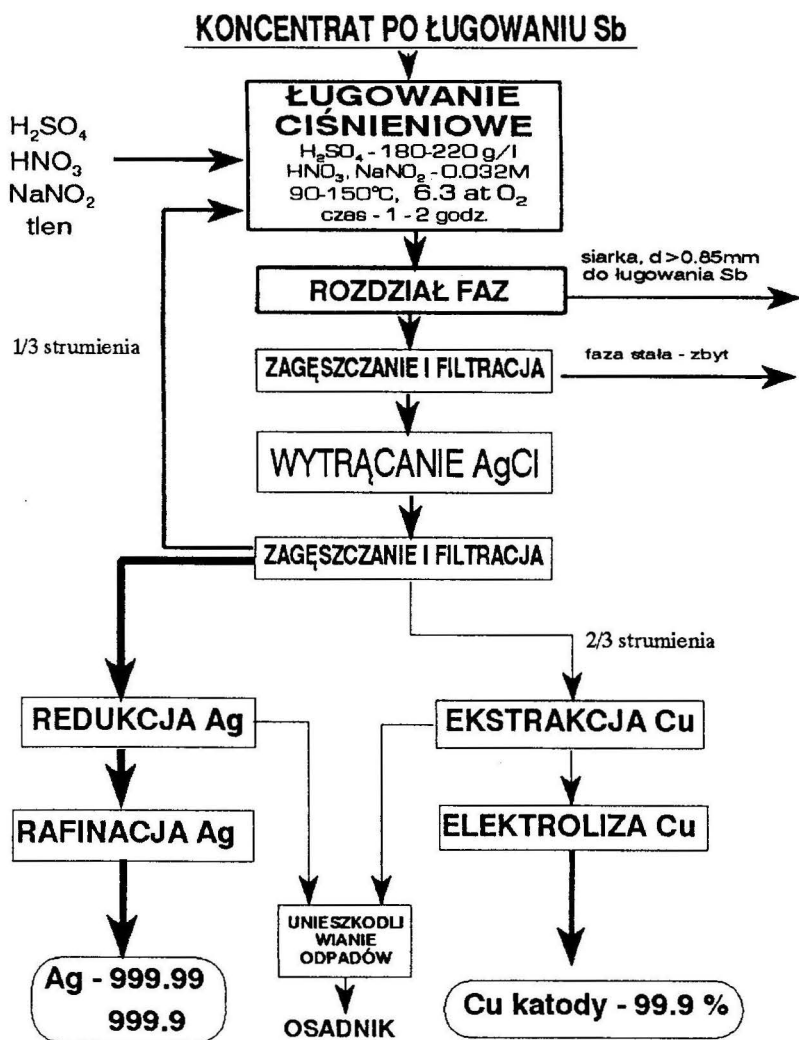
cesie Bayera, ługowanie chromitów) lub gdy tlen pod ciśnieniem stanowi czynnik ługujący względnie czynnik regenerujący, np. Fe(II) do Fe(III). Przykładem przemysłowego zastosowania ługowania ciśnieniowego jest ługowanie rud laterytowych (1,35% Ni, 0,15% Co, 47,5% Fe, 18% Al₂O₃) w Moa Bay na Kubie. Temperatura procesu ługowania utrzymywana jest w granicach 230–250 °C, ciśnienie 4,3 MPa, a stosowane pionowe autoklawy z mieszaniem parą mają pojemność ok. 75 m³ każdy. Sherritt Gordon Mines stosuje procesy amoniakalne (80 °C, NH₄OH + O₂ pod ciśnieniem) do odzyskiwania niklu z koncentratów siarczkowych lub procesy kwaśne (110° C, rozcieńczony H₂SO₄, 0,4 MPa tlenu) do odzysku kobaltu.



Rys. 2. Schemat ideowy hydrometalurgicznej metody otrzymywania miedzi z koncentratu opracowanej w Politechnice Wrocławskiej

Fig. 2. Flow-sheet of hydrometallurgical process of production of copper from concentrate elaborated at the Technical University of Wrocław

Ługowanie ciśnieniowe wykorzystuje często znaczne różnice w rozpuszczalności soli różnych metali, objawiające się zwłaszcza w temperaturach powyżej 100 °C [1]. Różnice te pozwalają na rozdzielanie metali już na etapie ługowania (np. CuSO_4 i FeSO_4). W temperaturach podwyższonych występują też wyraźne różnice w hydrolizie jonów metali, dzięki czemu możliwe jest selektywne wytrącenie składników nieużytecznych już na etapie ługowania (np. żelaza(III) w formie getytu, jarosytu lub hematytu).



Rys. 3. Schemat ideowy hydrometalurgicznej przeróbki koncentratu Cu/Ag według technologii Sunshine Mining Co

Fig. 3. Flow-sheet of hydrometallurgical processing of Cu/Ag concentrate according to the Sunshine Mining Co method

Najnowsze rozwiązania kwaśnego ługowania ciśnieniowego wykorzystują katalityczne własności azotynów dodawanych do zawiesiny podczas ługowania. Sunshine Mining Company (Anderson, Harrison 1990, 1993) stosuje ciśnieniowe ługowanie 20 ton dziennie koncentratu siarczkowego o składzie 18% Cu, 0,8% Sb, 20% Fe, 2,6% Pb, 2,4% As i 3,8% Ag w baterii autoklawów o pojemności 15 m³ każdy. Czynnikiem ługującym jest roztwór H₂SO₄ (~200 g/dm³) z dodatkiem 0,032 mol/dm³ HNO₃+NaNO₂. Proces prowadzony jest w temperaturze do 150 °C w czasie 1–2 godzin, a produktami metody są srebro, miedź i siarka elementarna. Na rysunku 3 zilustrowano przebieg najważniejszych operacji metody stosowanej przez SMC.

Ługowanie chlorkowe

Obserwowane ostatnio znaczne zainteresanie metodami hydrometalurgicznymi opartymi na ługowaniu roztworami chlorkowymi (Dutrizac 1992; Limpo et al. 1992a, 1992b) wynika z niewątpliwych zalet tych roztworów. Należą do nich głównie:

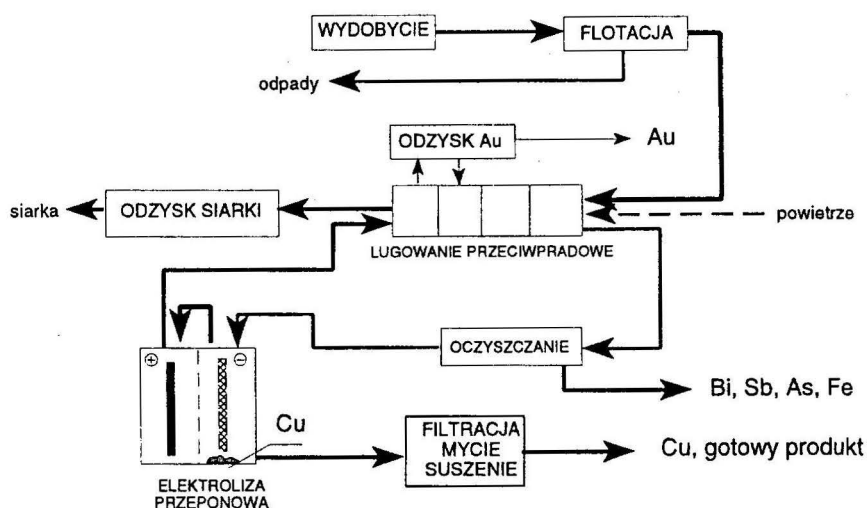
- większa rozpuszczalność chlorków w porównaniu np. z siarczanami, co pozwala operować bardziej stężonymi roztworami,
- możliwość łatwego usuwania żelaza(III) (w postaci getytu) z roztworów po ługowaniu,
- możliwość równoczesnego odzyskiwania metali towarzyszących: srebra, złota i ołowiu,
- znaczne obniżenie zużycia energii elektrycznej w procesie katodowego wydzielania miedzi z roztworów chlorkowych Cu(I).

Silnie korodujące działanie roztworów chlorkowych na aparaturę nie stanowi obecnie zagrożenia, bowiem dostęp do nowych tworzyw konstrukcyjnych, zarówno metalicznych (tytan, tantal), ceramicznych jak i tworzyw sztucznych, gwarantuje ograniczenie tego zagrożenia do minimum.

Do bardziej znanych hydrometalurgicznych technologii chlorkowych należą procesy CLEAR (Copper Leaching, Electrolysis and Regeneration)(Atwood 1974) oraz CYMET (Kruesi et al. 1973). Proces CLEAR stosuje roztwory zawierające chlorki: sodu, żelaza(III) i miedzi(II). Czynnikiem ługującym są jony Fe(III) i Cu(II). Wydzielanie miedzi z roztworu po ługowaniu (ponad 90 g Cu/dm³) prowadzi się podczas elektrolizy przeponowej z jednoczesną regeneracją Cu(I) do Cu(II) na anodzie. Żelazo jest utleniane za pomocą tlenu i wytrącane z obiegów ługowania. W procesie Cymet czynnikiem ługującym jest chlorek żelaza(III), który po ługowaniu jest regenerowany elektrolitycznie w elektrolizerach przeponowych, gdzie zachodzi równoczesne wydzielanie miedzi na katodzie.

Australijska firma Intec opracowała nowoczesną i uniwersalną metodę hydrometalurgicznego odzyskiwania miedzi, srebra, złota a także ołowiu i cynku opartą na chlorkowym ługowaniu stężonymi (~280 g/dm³) roztworami NaCl w obecności NaBr (Everett, Moyes 1992, Van Os 1993). W metodzie tej ługowanie ubogich koncentratów miedziowych (także zanieczyszczonych i nie nadających się do procesu hutniczego), prowadzi się w temperaturze 80–85 °C pod ciśnieniem normalnym a końcowymi

produktami są czysta miedź elektrolityczna w formie granulek (99,99% Cu) i elementarna siarka. Na rysunku 4 przedstawiono schemat metody chlorkowej Intec.



Rys 4. Schemat ideowy technologii Intec odzyskiwania miedzi i metali towarzyszących z koncentratów z zastosowaniem roztworów chlorkowych

Fig. 4. Flow-sheet of hydrometallurgical method Intec for recovery of copper and base and precious metals from concentrates using chloride solutions

Proces ługowania jest prowadzony wielostopniowo i przeciwprądowo w obecności powietrza, w celu wytrącenia żelaza w postaci getytu – FeOOH. Podczas ługowania zachodzi skuteczne rozpuszczanie miedzi, srebra i złota, a także innych metali towarzyszących (Pb, Zn, Sb). Roztwory po ługowaniu są oczyszczane i kierowane do przestrzeni katodowej elektrolizera przeponowego, gdzie zachodzi wytrącanie miedzi w formie granulek a następnie w przestrzeni anodowej następuje regeneracja czynnika ługującego. Zużycie energii elektrycznej jest w tym procesie o połowę niższe w porównaniu z odpowiednimi metodami stosującymi roztwory siarczanowe. Zaskakująco niskie są koszty inwestycyjne, które dla skali 200 tys. ton koncentratu rocznie zostały określone na połowę kosztów inwestycyjnych dla metody hutniczej w tej skali.

Ługowanie amoniakalne

Ługowanie amoniakalne jest skutecznym sposobem odzyskiwania metali tworzących trwałe kompleksy amoniakalne (Cu, Ni, Co, Zn, Ag). Proces ten jest selektywny – nie powoduje bowiem przechodzenia do roztworu takich metali, jak żelazo i ołów, oraz składników pływających, towarzyszących surowcom. Ługowanie amoniakalne może być stosowane zarówno do surowców tlenkowych (bez obecności tlenu), jak i siarczkowych (w obecności tlenu pod ciśnieniem). Sherritt Gordon Mines Ltd. (Kanada), Western Mining Corporation (Australia) i Impala Platinum Ltd. (RPA) stosują na

skalę przemysłową amoniakalne ługowanie koncentratów nikłowo-kobaltowych w obecności tlenu i siarczanu amonowego. Proces prowadzony jest w temperaturze ok. 85 °C i pod ciśnieniem powietrza ok. 10 at w poziomych, wielokomorowych autoklawach.

Najnowszym przykładem przemysłowego zastosowania ługowania amoniakalnego do przeróbki chalkozynowych koncentratów miedziowych jest metoda Escondida, w której ma miejsce częściowe wyługowanie miedzi z koncentratu (proces prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym), ekstrakcja i reekstrakcja do roztworu kwaśnego oraz elektroliza bardzo czystej miedzi. Częściowo wyługowany koncentrat jest kierowany do wzbogacania flotacyjnego i dalej przerabiany metodą hutniczą.

Ługowanie alkaliczne

Roztwory amoniaku z dodatkiem soli amonowych, wodorotlenku sodu, węglanu amonu są najbardziej znanymi przykładami alkalicznych czynników ługujących. Roztwory tych substancji są szczególnie przydatne w ługowaniu tych surowców, które, oprócz składników użytecznych, zawierają minerały zużywające kwasy. Roztwory amoniakalne są najczęściej stosowane do ługowania miedzi i niklu z rud utlenionych.

Najbardziej znanym przykładem przemysłowego zastosowania wodorotlenku sodowego jest nie utleniające ługowanie boksytów w metodzie Bayera. Roztwory wodorotlenku lub węglanu sodu stosuje się ponadto do ługowania takich metali, jak wanad, wolfram i molibden. Metale przechodzą w tych procesach do roztworu w formie rozpuszczalnych wanadanów, wolframianów i molibdenianów. Roztwory węglanów są też stosowane do ługowania rud uranowych.

Ługowanie cyjankowe

Ługowanie cyjankowe zostało rozpowszechnione w odniesieniu do metali szlachetnych, zwłaszcza złota i srebra (Łętowski 1975, Habashi 1993, Gupta 1990, Fleming 1992, Nicol et al. 1987). Silne własności kompleksujące jonów cyjankowych (Puddephatt 1978, Hedley 1968) oraz możliwość selektywnej sorpcji kompleksów metali na węglu aktywnym (Adams, Fleming 1989) lub żywicach jonowymiennych (Fleming 1990) zdecydowały o bardzo dużym rozpowszechnieniu tego czynnika w skali przemysłowej, zwłaszcza w odniesieniu do surowców ubogich, w tym odpadów flotacyjnych.

Cyjanki są bardzo tanim czynnikiem ługującym i umożliwiają szybkie ługowanie w roztworach rozcieńczonych, w temperaturach otoczenia, często bez obecności utleniaczy. Opracowanie nowoczesnych metod regeneracji oraz unieszkodliwiania cyjaników (Devuyt et al. 1991; Robbins 1994; Smith, Mudder 1995; Botz et al. 1995) stało się przyczyną kolejnej, po zastosowaniu selektywnej sorpcji na węglu i żywicach, „rewolucji” obserwowanej od kilku lat w technologiach cyjankowych. Obecnie stosowane metody odzysku lub unieszkodliwiania cyjaników gwarantują pełne bezpieczeństwo w stosowaniu metod cyjankowych, o czym świadczy ich systematyczny rozwój i skala zastosowań przemysłowych.

Regeneracja czynnika trawiącego

Roztwory ługujące w procesach hydrometalurgicznego odzyskiwania metali z ich surowców siarczkowych muszą zawierać utleniacze (Fe(III), Cu(II), tlen), których obecność zapewnia utlenienie siarki siarczkowej. Istnieje więc konieczność regeneracji i zwracania tych czynników do obiegu ługowania. Możliwość łatwej i skutecznej regeneracji czynnika trawiącego jest jednym z podstawowych kryteriów przydatności określonej metody hydrometalurgicznej. W ocenie przydatności muszą być brane pod uwagę zarówno czynniki techniczne, jak i ekonomiczne. Metoda regeneracji czynnika trawiącego zależy od sposobu ługowania, rodzaju roztworów, ich stężenia oraz wymaganej szybkości procesu. Wyróżnia się następujące metody regeneracji:

- utlenianie Fe(II) do Fe(III) tlenem lub powietrzem; w przypadku kwaśnego ługowania w reaktorach z mieszaniem, szybką regenerację Fe(III) prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem tlenu w autoklawach (Chmielewski, Charewicz 1984); w ługowaniu na hałdzie regeneracja Fe(III) jest wolniejsza i odbywa się również w obecności tlenu z powietrza,

- utlenianie Fe(II) do Fe(III) w przestrzeni anodowej elektrolizera przeponowego; ten sposób regeneracji proponowano w kwaśnej metodzie Politechniki Wrocławskiej (Łętowski et al. 1978) oraz w metodzie chlorkowej Intec,

- utlenianie Fe(II) w obecności bakterii *Tiobacillus Ferrooxidans* (Debus 1990), stosowane najczęściej w procesach ługowania w złożu lub na hałdach i wyrobiskach.

Inne metody regeneracji są stosowane w przypadku ługowania roztworami amoniaku i cyjanków. W metodach amoniakalnych istnieje możliwość odzyskiwania amoniaku na drodze odpędzania w podwyższonej temperaturze i następnie sorpcji w wodzie. W ługowaniu cyjankowym odzyskiwanie cyjanków odbywa się albo na drodze zakwaszenia roztworu, odpędzenia cyjanowodoru i jego sorpcji w hermetycznej aparaturze w roztworze alkalicznym do KCN, NaCN czy Ca(CN)₂, albo na drodze elektrolitycznej w specjalnych elektrolizerach przeponowych.

Rozdział faz po ługowaniu

Rozdział wylugowanej fazy stałej od roztworu stanowi jeden z ważniejszych problemów w hydrometalurgii. Najczęściej stosowane metody rozdziału faz:

Wielostopniowa filtracja z przeciwnym odmywaniem osadu. Zaletą filtracji jest duża wydajność, możliwość zastosowania do zawiesin o znacznym zagęszczeniu fazy stałej oraz minimalna ilość roztworu pozostającego w odfiltrowanej zawieszynie, a zawierającego rozpuszczalne składniki. Ta metoda rozdziału faz nie wymaga też znacznych objętości roztworów do przemywania; nie powoduje więc niekorzystnego dla procesu rozcieńczania roztworów.

Przeciwna dekantacja z myciem (repulpacja). Dekantacja jest metodą polecaną do rozdziału faz zawiesin o niewielkim zagęszczeniu, zwłaszcza gdy ziarna rudy ulegają szybkiemu osadzaniu lub łatwej flokulacji w wyniku dodawania odpowiednich odczynników (flokulantów). Dekantacja jest prowadzona w zagęszczaczach

i prowadzi zazwyczaj do otrzymania klarownego roztworu i zawiesiny o znacznym zagęszczeniu, która może być następnie kierowana np. do procesu filtracji. Dekantacja może być też skuteczną metodą odmywania fazy stałej od roztworu zawierającego odzyskiwane składniki i jest często stosowana w połączeniu z filtracją.

Oddzielenie stałej pozostałości po ługowaniu w reaktorze z mieszaniem jest znacznie trudniejsze w porównaniu z oddzielaniem roztworu po ługowaniu metodami perkolacyjnymi, gdzie separacja faz zachodzi samoczynnie w wyniku swobodnego przepływu roztworu przez warstwę ługowanego surowca. Metody perkolacyjne mają jednak ograniczone zastosowanie, dlatego filtracja staje się najbardziej uniwersalną metodą rozdziału faz.

Głównymi czynnikami decydującymi o wyborze metody rozdziału faz po ługowaniu są:

- skala operacji,
- zawartość składników użytecznych w fazie stałej,
- filtrowalność lub zdolność do sedymentacji ługowanej zawiesiny,
- masa fazy stałej przeznaczona do operacji rozdziału faz,
- koszt i dostępność urządzeń,
- umiejętności i wiedza na temat samego procesu.

PODSUMOWANIE

Z dotychczasowych badań z zakresu stosowania metod ługowania do odzysku metali z ich surowców wynika, że metody te okazały się skuteczne i zostały zastosowane w skali przemysłowej. Bezdyskusyjne okazało się zastosowanie ługowania, zwłaszcza w odniesieniu do rud pozabilansowych na hałdach i zwałowiskach lub odpadów, gdzie metody hutnicze są ekonomicznie bądź technicznie nieuzasadnione. Oznacza to, że hydrometalurgia nie jest w tych przypadkach konkurencyjna dla metod hutniczych. Jest ich ważnym uzupełnieniem. Rola tych metod jest bowiem doskonale widoczna tam, gdzie racjonalne podejście do problemu odzyskiwania metali stworzyło właściwe i nie kwestionowane miejsce dla hydrometalurgii.

Czy zatem metody ługowania mogą odegrać istotną rolę również w polskim przemyśle metalurgicznym? Odpowiedź jest oczywista, jeśli uwzględnić perspektywę systematycznego wyczerpywania się złóż bogatych, niekorzystne zmiany składu surowców zmuszające do poszukiwania nowych metod wydzielania metali, czy wreszcie konieczność utylizacji półproduktów i odpadów powstających w istniejących ciągach technologicznych. W niedalekiej przyszłości zadaniem dla hydrometalurgii stanie się odzyskiwanie miedzi i metali towarzyszących z rud łupkowych, których skład i właściwości odpowiadają typowym surowcom hydrometalurgicznym. Pozabilansowe złoża rud miedzi oraz wyrobiska górnicze to również możliwość zastosowania ługowania in situ jako jedynej możliwości odzyskiwania metali.

Jako technologie komplementarne do istniejących technologii hutniczych metody hydrometalurgiczne znajdują swoje miejsce np. do wydzielania arsenu, antymonu i

innych toksycznych metali z obiegów technologicznych KGHM. Ługowanie i hydrometalurgiczne metody przeróbki stanowią ponadto obiecujące rozwiązanie dla przetwarzania tych półproduktów i odpadów, których składowanie związane jest ze znacznymi kosztami i stwarza zagrożenie ekologiczne.

LITERATURA

- ŁĘTOWSKI F. (1975), *Podstawy hydrometalurgii*, Warszawa, WNT.
- HABASHI F. (1993) *A textbook of hydrometallurgy*, Metall. Extract. Quebec, Enr.
- GUPTA C.K., MUKHERJEE T.K. (1990), *Hydrometallurgy in extraction processes*, Vol. I and II, CRC Press.
- BAUTISTA R.G., WESELY R.J., WARREN G.W. (Editors) (1987), *Hydrometallurgical reactor design and kinetics*, The Metallurgical Society, Inc.
- DUTRIZAC J.E., MACDONALD R.J.C. (1974), *Ferric ion as a leaching medium*, Min. Sci. Engng., 6(2), 59–100.
- ŁĘTOWSKI F. (1979), *Hydrometalurgia krajowych surowców miedzi*, Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Metal. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie, 36(12).
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1984), *Pressure leaching of copper sulphide concentrate with simultaneous regeneration of leaching agent*, Hydrometallurgy, 13, 63.
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1985), *Ługowanie ciśnieniowe miedzi z ubożego koncentratu miedziowego*, Rudy i Metale, R30(4), 134.
- ŁĘTOWSKI F., MICHALAK S., KOŁEK A., KOŁODZIEJ B., CHMIELEWSKI T., *Sposób otrzymania miedzi z siarczkowych koncentratów na drodze hydrometalurgicznej*, Patent PL Nr 91919 (1976).
- ŁĘTOWSKI F., KOŁODZIEJ B., ADAMSKI Z. (1978), CZERNECKI M., JĘDRCZAK A., *New hydrometallurgical processing of copper concentrates using ferric sulphate*, Hydrometallurgy, 4, 169.
- ŁĘTOWSKI F., et al. (1975), *Zastosowanie metod hydrometalurgicznych do wydzielania miedzi, srebra i innych metali z koncentratów flotacyjnych*, Metal. Pierw. Rzadkich Nr 66, Politechnika Wroclawska.
- ANDERSON C.G., HARRISON K.D. (1990), *Optimization of nitric-sulfuric acid pressure leaching of silver from refractory sulfide concentrates*, Proc. 14th Int. Precious Metals Conf. and Exhibition, San Diego USA, June 1990.
- ANDERSON C.G., HARRISON K.D. (1993), *Process integration of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching*, Proc. Annual 17th Int. Precious Metals Inst. Conf, June 1993, (Mishra R., Ed.) IPMI Publications, Allentown.
- DUTRIZAC J.E. (1992), *The leaching of sulphide minerals in chloride media*, Hydrometallurgy, 29, 1–45.
- LIMPO J.L., et al. (1992), *The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions*, Hydrometallurgy 28, 149–161 (a).
- LIMPO J.L., et al. (1992), *Reactions during the oxygen leaching of metallic sulphides in the CENIM-LNETI process*, Hydrometallurgy 28, 163–178 (b).
- ATWOOD G.E., CURTISE C.H. (1974), *Hydrometallurgical process for production of copper*, US Patent No. 3,785,944, January 15, 1974.
- KRUESI R., ALLEN E.S., LAKE J.I. (1973, June), *Cymet process – hydrometallurgical conversion of base metal sulphides to pure metals*, CIM Bull., 81.
- EVERETT P.K., MOYES A.J. (1992), *The Intec copper process*, Extract. Metall. of Gold and Base Metals, 26–28 Oct., s.287–292.
- VAN OS J. (1993, April), *Australian hydrometallurgical process moves forward*, Minerals Gazette, 13.
- FLEMING C.A. (1992), *Hydrometallurgy of precious metals recovery*, Hydrometallurgy 30, 127–162.

- NICOL M.J., FLEMING C.A., PAUL R.L. (1987), *The chemistry of the extraction of gold*, in: Stanley G.G., Editor, *The extractive metallurgy of gold in South Africa*, South. Afr. Inst. Min. Metall., Ser. Monogr., M7, pp. 831–906.
- PUDDEPHATT R.J. (1978), *The chemistry of gold*, Amsterdam, Elsevier.
- HEDLEY N., TABACHNIK H. (1968, December), *Chemistry of cyanidation*, American Cyanamid Comp., No.23.
- ADAMS M.D., FLEMING C.A. (1989), *The mechanism of adsorption of auricyanide onto activated carbon*, Metall. Trans. B., 20B, 315–325.
- FLEMING C.A. (1990), *Resin-in-Pulp as an alternative process for gold recovery from cyanide leach slurries*, Proc. 23th Canadian Mineral Processors Conf., Ottawa, Jan. 1990, s.19–22.
- DEVUYST E.A., et al. (1991), *Inco's cyanide removal technology working well*, Mining Engineering, February 1991.
- ROBBINS G.H. (1994), *Historical development of the Inco SO₂/air cyanide destruction process*. Presented at CIM-AGM, May 3, 1994, Toronto Canada.
- SMITH A, MUDDER T. (1995, June), *Cyanide – dispelling the myths*, Min. Environm. Management, 3(2), 4–16.
- BOTZ M.M. et al. (1995, June), *Cyanide – recovery & destruction*, Eng. & Mining Journal, 196(5), 44–47).
- CHMIELEWSKI T., CHAREWICZ W. (1984), *The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure*, Hydrometallurgy, 12, 21–30.
- DEBUS K., H. (1990), *Mining with microbes*, Technology Review, 93(6), 52–57.

Chmielewski T., Leaching of metals from ores, concentrates, by-products and waste materials, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 217–231 (Polish text)

Leaching is a principal hydrometallurgical operation involving chemical reactions and processes leading to transfer of metals from a solid phase to a solution. It is a primary unit operation in every hydrometallurgical operation leading to the recovery of metals from raw materials. Leaching appears to be a particularly effective for ores whose size of deposit, mineralogical and chemical composition, and concentration of metals make the application of the conventional mining-processing-pyrometallurgy approach inefficient. Unique properties of some deposits, particularly low concentration of valuable metals (gold ores, copper schist ore) make leaching the only technically and economically effective method of recovery of metals. Numerous by-products, metal containing solid, and liquid wastes generated during the operations in base metals metallurgy encourages application of hydrometallurgy as either a better or complementary technique. The most frequently used methods and systems of leaching, criteria of appropriate selection of leaching agents for particular raw materials as well as analysis of leaching conditions for individual metal-bearing materials were discussed in the paper.

Barbara KOŁODZIEJ*

ELEKTROWYDZIELANIE METALI – PROCESY HYDROELEKTROMETALURGICZNE

Omówiono podstawowe zagadnienia związane z teorią i praktyką elektrowydzielania metali z roztworów wodnych. Przedstawiono: 1) konwencjonalne procesy elektrolizy miedzi, cynku i złota na tle hydrometalurgicznych sposobów otrzymywania tych metali; 2) nowe tendencje w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali; 3) możliwości wykorzystania procesów elektrochemicznych do wspomaganiania hydrometalurgicznych metod przeróbki rud i koncentratów metali. Specjalną uwagę zwrócono na najnowsze metody wydzielania miedzi i ołowiu z roztworów chlorkowych

WSTĘP

Wydzielanie metali z roztworów wodnych jest praktycznie końcową operacją w procesach hydrometalurgicznej przeróbki wybranych surowców metalonośnych. Wiele metali można wydzielić z roztworów wodnych bezpośrednio w postaci metalicznej metodą elektrolizy. O możliwości otrzymywania metali w taki sposób decyduje położenie ich w szeregu napięciowym. W szeregu napięciowym metale są uporządkowane według wartości potencjałów normalnych, przy czym potencjał normalnej elektrody wodorowej przyjęto umownie za równy zero. Wartości normalnych potencjałów niektórych metali przedstawiono w tabeli 1. Praktycznie wszystkie metale przedstawione w tej tabeli można wydzielić elektrolitycznie na stałych katodach. Najłatwiej uzyskuje się te metale, których potencjały mają wartości dodatnie, np. miedź, srebro czy złoto. Trudniej otrzymuje się metale o ujemnych potencjałach, z uwagi na możliwość równoczesnego wydzielania się, wraz z metalem, gazowego wodoru. W niektórych przypadkach można uniknąć wydzielania się wodoru, wykorzystując zjawisko nadnapięcia wydzielania tego pierwiastka na elektrodach stałych. Znany procesem wykorzystującym to zjawisko jest proces elektrolizy cynku. Praktycznie, najmniej szlachetnym metalem, jaki można wydzielić z roztworów wodnych na drodze elektrolizy, jest mangan. Niektóre, jeszcze mniej szlachetne od manganu, metale mogą być otrzymywane w postaci amalgamatów na katodzie rtęciowej, pozostałe zaś wydziela się elektrolitycznie wyłącznie z ciekłych stopów solnych.

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

WPŁYW WARUNKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH NA PROCES ELEKTROWYDZIELANIA METALI

Do ważnych czynników fizykochemicznych wpływających na proces elektrowydzielania metali należą: skład chemiczny i pH elektrolitu, stężenie wydzielanego metalu, postać jonowa, obecność substancji wpływających na wielkość ziarn, strukturę i czystość uzyskiwanego metalu. Wydajność prądowa elektrowydzielania zależy głównie od gęstości prądowej i temperatury. Wydajność prądowa jest to stosunek ilości elektryczności faktycznie zużytej do ilości potrzebnej w procesie zgodnie z prawem Faradaya.

Tabela 1. Normalne potencjały elektrodowe Me/Meⁿ⁺
(względem elektrody wodorowej) w wodnych roztworach w temperaturze 25°C.

Metal	Potencjał elektrody V	Metal	Potencjał elektrody V	Metal	Potencjał elektrody V
Au/Au ⁺³	1,50	Pb/Pb ⁺²	-0,126	Cd/Cd ⁺²	-0,403
Pt/Pt ⁺²	1,2	Sn/Sn ⁺²	-0,136	Fe/Fe ⁺²	-0,44
Pd/Pd ⁺²	0,987	Ni/Ni ⁺²	-0,250	Ga/Ga ⁺³	-0,53
Ag/Ag ⁺	0,799	Co/Co ⁺²	-0,277	Cr/Cr ⁺³	-0,74
Cu/Cu ⁺²	0,337	Tl/Tl ⁺	-0,338	Zn/Zn ⁺²	-0,763
H ₂ /2H ⁺	0,000	In/In ⁺³	-0,342	Mn/Mn ⁺²	-1,18

Ze wzrostem gęstości prądowej rośnie drobnoziarnistość osadów katodowych, które w tych warunkach powstają szybciej i mogą wydzielać się w postaci proszku. Ze wzrostem temperatury zwiększa się przewodność roztworu, dyfuzja i konwekcja, zmienia się polaryzacja elektrod. Zwiększenie szybkości elektrowydzielania metalu powoduje szybkie zmniejszenie stężenia jego jonów w pobliżu katody. Przy dużych gęstościach prądowych wzmagają się polaryzacja stężeniowa, a skutkiem tego rośnie zużycie energii na jednostkę produktu i łatwiej występują uboczne procesy elektrodowe. Przykładem szkodliwego wpływu zwiększania gęstości katodowej jest elektrolityczne otrzymywanie niklu, gdzie w wyniku wzrostu potencjału katody zwiększa się wydzielanie wodoru, co powoduje nadmierną kruchość wydzielanego metalu. W celu obniżenia ujemnych skutków wydzielania się wodoru można użyć utleniacza hamującego jego powstawanie. W niektórych przypadkach polaryzacja może być wykorzystana dla określonego celu. Jednoczesne wydzielanie się chromu i wodoru, na przykład, jest nieodzowne do katodowego osadzenia czystego chromu z roztworu siarczanów.

Nad napięcie wydzielania wodoru jest tym większe, im większa jest gęstość prądowa; zmienia się ono także wraz z materiałem katody i charakterem powierzchni. Nad napięcie wydzielania wodoru rośnie ze wzrostem gładkości powierzchni katody,

jest duże na metalach o niskiej temperaturze topnienia (Bi, Pb, Hg i inne). Nad napięcie wydzielania wodoru na elektrodach z różnych materiałów rośnie w szeregu



Dla wydajności prądowej procesów anodowych istotne znaczenie ma nad napięcie wydzielania tlenu lub innych produktów gazowych na anodzie. Nad napięcie wydzielania tlenu podlega podobnym zależnościom, jak i wydzielanie wodoru, lecz może zmieniać się nieco inaczej z rodzajem materiału anody. Nad napięcie anodowe wydzielania tlenu wzrasta w następującym szeregu:



W praktyce stosuje się wiele sposobów obniżania polaryzacji procesów elektrodowych, na przykład: dodawanie do elektrolitu koloidów lub substancji powierzchniowo czynnych, zmiany pH, temperatury, gęstości prądowej, nakładanie na napięcie stałe napięcia zmiennego.

KLASYCZNE METODY ELEKTROWYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESACH HYDROMETALURGICZNYCH

Elektrowydzielanie miedzi

Elektrowydzielanie miedzi jest zwykle końcową operacją jednostkową w hydro-metalurgicznej metodzie otrzymywania tego metalu z rud tlenkowych, polegającej na ługowaniu ich roztworami kwasu siarkowego. Roztwory po ługowaniu, zawierające nie mniej niż 20 g/dm³ miedzi, można wprost poddawać procesowi elektrolizy. Uzyskana z takiego roztworu miedź nie ma wysokiej jakości. Spowodowane jest to zarówno niskim stężeniem tego pierwiastka, jak i zanieczyszczeniami zawartymi w elektrolizowanym roztworze. Wysokiej jakości miedź otrzymuje się wówczas, gdy roztwór po ługowaniu podda się operacji oczyszczania, np. na drodze ekstrakcji lub zastosuje się proces elektrolizy przeponowej.

W skali przemysłowej metoda ługowanie–elektrowydzielanie w odniesieniu do miedzi stosowana jest w następujących firmach: Inspiration Consolidated Copper Co. Arizona; Chile Exploration Co., Chile; Gecomin, Congo-Kinshasa oraz Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd., Zambia (Kuhn 1971).

We wszystkich firmach parametry procesu elektrolizy są podobne. Elektrolit podawany do elektrolizerów zawiera od 20 do 70 g/dm³ Cu i podobne ilości kwasu siarkowego. Napięcie na wannach jest 2,2 V, typowa gęstość prądu wynosi 100 A/m², temperatura 30–35 °C. Anody są wykonane ze stopu ołów–antymon (6–15%)–srebro (0–1%). Ołów charakteryzuje się dużą odpornością korozyjną i niskim nad napięciem tlenu w roztworach kwasu siarkowego, antymon polepsza właściwości mechaniczne anod. Miedź osadza się na katodach miedzianych. Wydajność prądowa procesu wyno-

si 80–90%, zużycie energii 2,2 kWh/kg miedzi. Czystość otrzymywanej miedzi wynosi 99,5%.

Do roku 2000 światowe górnictwo miedzi zostanie zasilone nowymi mocami wydobywczymi o łącznej wielkości 3,4 mln ton. Niemal połowa nowego potencjału zostanie uruchomiona w Chile (Oceny Międzynarodowej Grupy Studiów Miedzi 1995). Z szacunków australijskiej firmy AME (Australian Minerals Economics) wynika, że ponad 40% nowego potencjału wytwórczego, który do końca wieku wejdzie do eksploatacji, zostanie oparte na taniej technologii bezpośredniej ekstrakcji miedzi ze złóż (z pominięciem tradycyjnego procesu hutniczego), tzw. solvent extraction-electrowinning (SX-EW). Według już zgłoszonych projektów potencjał bazujący na taniej technologii dojdzie do 1,9 mln ton rudy rocznie, wobec 860 tys. ton w 1993 r. Może się też okazać, jak utrzymują eksperci AME, że zostaną uruchomione inne, nie zapowiedziane jeszcze projekty lub nastąpi dalsza ewolucja technologii SX-EW, pozwalająca na eksploatację miedzi ze złóż siarczkowych, a nie tylko, jak dotychczas, ze złóż tlenkowych. W takim przypadku globalne moce zachodniego przemysłu oparte na tej technologii mogłyby dojść w 2000 roku nawet do 2,5 mln ton miedzi (Rzechowska 1995). Eksperci PAH (Pincock, Allen i Holt) oceniają średnie ważone koszty produkcji miedzi w zakładach produkujących metodą SX-EW na 0,37 dolara za funt miedzi w porównaniu z 0,60 dolara za funt przy metodach konwencjonalnych (Suttill 1993).

Elektrowydzielanie cynku

Technologia otrzymywania cynku jest typową, klasyczną metodą hydrometalurgiczną. Koncentrat siarczkowy poddaje się wstępnemu prażeniu utleniającemu, w którego wyniku ZnS przechodzi w ZnO oraz częściowo w ZnSO₄. Wyprażony koncentrat ługuje się kwasem siarkowym, uzyskując roztwór siarczanu cynku. Roztwór bogaty w siarczan cynkowy zawiera pewne ilości siarczanów Fe(II), Cu, Cd, Ni, a także związki arsenu, antymonu i inne zanieczyszczenia. Roztwór siarczanu cynku przed procesem elektrolizy poddaje się gruntownemu i dokładnemu oczyszczeniu. Oczyszczanie roztworu, a szczególnie usuwanie z niego związków metali bardziej szlachetnych od cynku, jest niezbędne dla otrzymania cynku elektrolitycznego o odpowiedniej czystości 99,95% i uzyskania zadowalającej wydajności prądowej procesu.

Wpływ zanieczyszczeń na proces elektrowydzielania cynku z roztworów siarczanów przedstawiono w tabeli 3 (Gupta 1990). Elektrolizowany roztwór powinien być także wolny od zanieczyszczeń anionowych typu Cl⁻ i F⁻, ponieważ reagują one z anodą ołowiową i katodą glinową. Pozostałe dwa parametry, zdecydowanie wpływające na proces elektrowydzielania cynku, to temperatura i gęstość prądu. Optymalna temperatura dla procesu elektrolizy cynku wynosi 30–40 °C. Przy wyższej temperaturze elektrolitu zachodzi obniżenie nad napięcia wydzielania wodoru, co nie tylko obniża wydajność prądową procesu, lecz także powoduje zanieczyszczenie katod cynkowych ołowiem. Elektrolizę cynku prowadzi się w wannach wyłożonych ołowiem.

Anody są wykonane z ołowiu, a katody z aluminium. Stosowana gęstość prądu to 300 A/m². Stężenie cynku w elektrolicie wynosi od 100 do 220 g/dm³, stężenie kwasu siarkowego od 100 do 200 g/dm³. Spadek napięcia na pojedynczej wannie wynosi 3,5V, wydajność prądowa około 90% a zużycie energii 3,6 kWh/kg Zn.

Cynk otrzymywany metodą elektrolityczną stanowi około 53% ogólnej ilości cynku produkowanego w świecie. W Polsce cynk elektrolityczny produkują Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukowni oraz Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice” (Płoskonka 1994). Zakłady „Bolesław” produkują trzy razy więcej cynku niż HMN „Szopienice”. Hala Wanien w „Bolesławie” składa się z 528 elektrolizerów. Stosowana technologia, oparta na rozwiązaniach z lat trzydziestych, polegająca na kaskadowym przepływie elektrolitu przez grupę elektrolizerów, jest obiektem przestarzałym, stwarzającym znaczną uciążliwość dla otoczenia. Jego modernizacja mogłaby polegać jedynie na budowie nowoczesnej hali wanien z całkowicie zmienionym systemem dozowania i chłodzenia elektrolitu. Wymaga to jednak wysokich nakładów finansowych. Mimo takiej sytuacji, Polska jest tradycyjnym producentem i eksporterem cynku, jej udział w światowej produkcji wynosi 2,7% (14. miejsce).

Tabela 2. Wpływ zanieczyszczeń na proces elektrowydziałania cynku z roztworów siarczanowych

Klasa	Charakterystyka	Pierwiastek	Efekt
I	E rozkładu > E rozkładu ZnSO ₄	Na, K, Mg, Al, Mn	Nie wydzielają się razem z Zn na katodzie. Mn osadza się na anodzie jako MnO ₂
II	Nadnapięcie H ₂ > 0,65 V E rozkładu > E rozkładu ZnSO ₄	Cd, Pb	Wydzielają się razem z Zn. Jeżeli Cd < 0,15 g/l, to nie ma wpływu na wydajność prądową
III	Nadnapięcie H ₂ < 0,65 V E rozkładu > E rozkładu H ₂ SO ₄	Fe, Co, Ni	Nie wydzielają się z Zn. Obniżają nadnapięcie H ₂ na Zn, obniżają wydajność prądową.
IV	Nadnapięcie H ₂ < 0,65 V E rozkładu < E rozkładu H ₂ SO ₄	Cu, As, Sb, Ge, Te	Wydzielają się razem z Zn. Obniżają nadnapięcie H ₂ na Zn, obniżają wydajność prądową.

Elektrowydzielanie złota

Zastosowanie metod CIP (carbon-in-pulp) oraz RIP (resin-in-pulp) w technologiach otrzymywania metali szlachetnych przyczyniło się do tego, że elektrolityczny proces wydzielania złota z roztworów cyjankowych stał się konkurencyjny w porównaniu do tradycyjnie stosowanej metody – cementacji złota cynkiem metalicznym.

Do elektrowydzielania złota są stosowane dwa typy elektrolizerów o specjalnej konstrukcji. Pierwszy typ – to elektrolizery zaprojektowane przez U.S. Bureau of Mines i stosowane w Homestake Mine. Są to elektrolizery cylindryczne. Katodę stanowi wata stalowa znajdująca się w perforowanym koszyku polipropylenowym, anodę zaś siatka stalowa otaczająca koszyk. W wersji zmodyfikowanej stosowanej przez Anglo-American Research Laboratory w Afryce Południowej przestrzenie katodowe są oddzielone od przestrzeni anodowych membranami jonowymiennymi. Drugi rodzaj elektrolizerów to zbiorniki prostokątne o żądanej liczbie przestrzeni katodowych i anodowych zawierających stalowe anody i katody z waty stalowej w których roztwór cyjankowy przepływa równolegle do kierunku prądu zasilającego elektrolizer. Takie elektrolizery są stosowane przez Council for Mineral Technology (Mintek) w Afryce Południowej.

NOWE TENDENCJE W PROCESACH HYDROELEKTROMETALURGICZNYCH

W ostatnim dwudziestolecu nastąpił ogromny postęp nie tylko w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali z roztworów, lecz także w zastosowaniu procesów elektrochemicznych do wspomagania hydrometalurgicznych metod przetwarzania surowców pierwotnych i wtórnych zawierających cenne metale.

Procesy elektrowydzielania metali z roztworów, mimo niezaprzeczalnych korzyści, takich jak:

- możliwość otrzymania czystych metali w postaci litej,
- możliwość otrzymywania stopów metali o zadanym składzie,
- selektywne katodowe wydzielanie metali w kolejności od najbardziej do najmniej szlachetnych,
- otrzymywanie metali w postaci proszku do bezpośredniego przetwórstwa metodami metalurgii proszkowej,

mają podstawową wadę – są najdroższymi operacjami jednostkowymi w technologiach hydrometalurgicznych. Stąd dążenie do obniżenia kosztów kapitałowych i zużycia energii poprzez zmiany konstrukcji elektrolizerów, umożliwiające prowadzenie procesu przy wysokich gęstościach prądowych, modyfikacja reakcji elektrodowych i pełne wykorzystanie procesu anodowego, stosowanie nowych materiałów anodowych i modyfikacja tradycyjnie stosowanych anod ołowiowych, elektrowydzielanie metali z roztworów rozcieńczonych, wydzielanie metali z roztworów chlorkowych zamiast z tradycyjnie stosowanych roztworów siarczanowych.

Wzrost zainteresowania roztworami chlorkowymi wynika z tego, że kwaśne roztwory chlorków oraz roztwory chlorkowe utleniający są znacznie bardziej reaktywne w stosunku do surowców metalonośnych niż odpowiednie roztwory siarczanów. W procesie elektrolitycznego wydzielania metali z roztworów chlorkowych należy uwzględnić fakt, że równocześnie z nim przebiega proces anodowy polegający na wydzielaniu chloru. I tu ujawniają się ogromne możliwości wykorzystania procesów anodowych do wspomagania procesów ługowania. Wydzielający się chlor może być wykorzystywany w procesach tzw. „chlorowania w roztworach wodnych” siarczkowych minerałów miedzi, ołowiu, cynku, siarczkowych koncentratów miedziowo-niklowych, kamienia niklowego, stopów niklowo-kobaltowych. Siarczkowe koncentraty miedzi, zawierające chalkozyn, chalkopiryt, bornit, bardzo łatwo rozpuszczają się w kwaśnych roztworach chloru już w temperaturze otoczenia. Wprowadzenie do roztworu chlorków soli bromkowych i poddanie go anodowemu utlenianiu prowadzi do tworzenia się bardzo reaktywnych połączeń chlorkowo-bromkowych typu BrCl_2^- o tak wysokim potencjale utleniającym, że zdolne są rozpuszczać metale szlachetne rozproszone w koncentratkach siarczkowych miedzi.

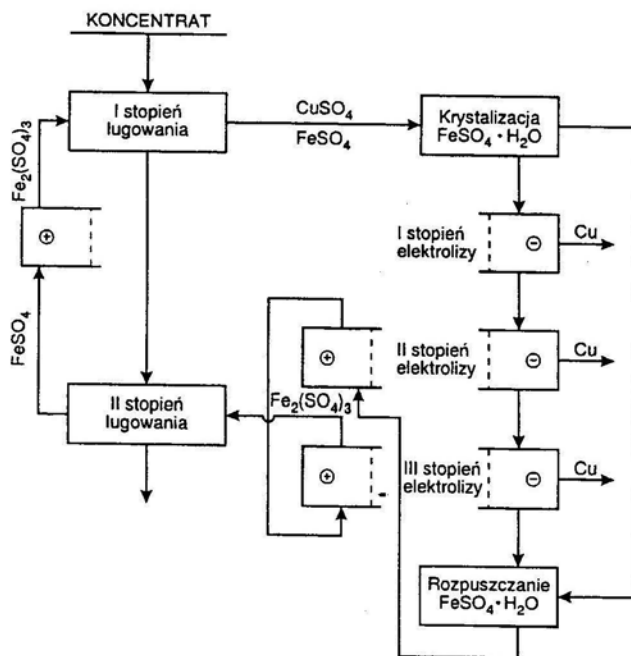
Wykorzystanie procesów anodowych podczas elektrowydzielania metali jest możliwe tylko w elektrolizerach specjalnej konstrukcji. Nadmienić należy także, że metody elektrochemiczne są ostatnio postrzegane jako przyjazne dla środowiska, szczególnie w odniesieniu do surowców wtórnych i półproduktów zawierających pierwiastki, które w procesach ogniowych tworzą związki lotne (ołów, kadm, cyna).

Zastosowanie elektrolizy przeponowej do otrzymywania czystej miedzi z roztworów po hydrometalurgicznej przeróbce koncentratów miedziowych (metoda Politechniki Wrocławskiej)

Proces elektrowydzielania miedzi z roztworów po ługowaniu koncentratów miedziowych siarczanem żelazowym wraz z projektem konstrukcji elektrolizerów przeponowych zastosowanych w tym procesie opracowany został w Zakładzie Hydrometalurgii Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Elektrolizery wykonano w ówczesnym Zakładzie Doświadczalnym Politechniki Wrocławskiej w Kowarach (duże, do pracy w skali półtechnicznej, i małe, do prób wielkolaboratoryjnych) (Łętowski 1976; Kozłowska-Kołodziej 1978).

Schemat ideowy procesu przedstawiono na rysunku 2. Elektrolizie przeponowej poddawano roztwór po ługowaniu I stopnia i po usunięciu z niego na drodze krystalizacji wysokotemperaturowej około 70% siarczanu żelazowego. Elektrolityczne wydzielanie miedzi z takiego roztworu prowadzono w układzie trójstopniowym. Układ ten charakteryzował się zróżnicowaną gęstością prądową na każdym ze stopni. Na pierwszym stopniu elektrolizy, gdzie wydzielano miedź z roztworu najbardziej obciążonego siarczanem miedzi, stosowano gęstość prądową 450–500 A/m². Na II i III stopniu elektrolizy, wskutek zmniejszania się stężenia siarczanu miedzi w katodzie, zmniejszano gęstość prądu do 250 i 100 A/m².

Równocześnie z procesem katodowego wydzielania miedzi, w przestrzeniach anodowych elektrolizerów przeponowych zachodził proces regeneracji zużytego czynnika ługującego. Regeneracja czynnika ługującego polegała na anodowym utlenieniu siarczany żelazowego do żelazowego (Fe(II) do Fe(III)). Do przestrzeni anodowych pierwszego stopnia elektrolizy wpływa roztwór po II stopniu ługowania, który po utlenieniu jest kierowany na I stopień ługowania. Powtórne, anodowe utlenianie zużytego w pierwszym stopniu czynnika ługującego prowadzi się w przestrzeniach anodowych III i II stopnia elektrolizy. Dzięki zastosowaniu dwukrotnej regeneracji czynnika ługującego, stężenie siarczany żelazowego potrzebnego do wydzielania miedzi jest około dwukrotnie mniejsze od ilości stechiometrycznej, wynikającej z reakcji ługowania.



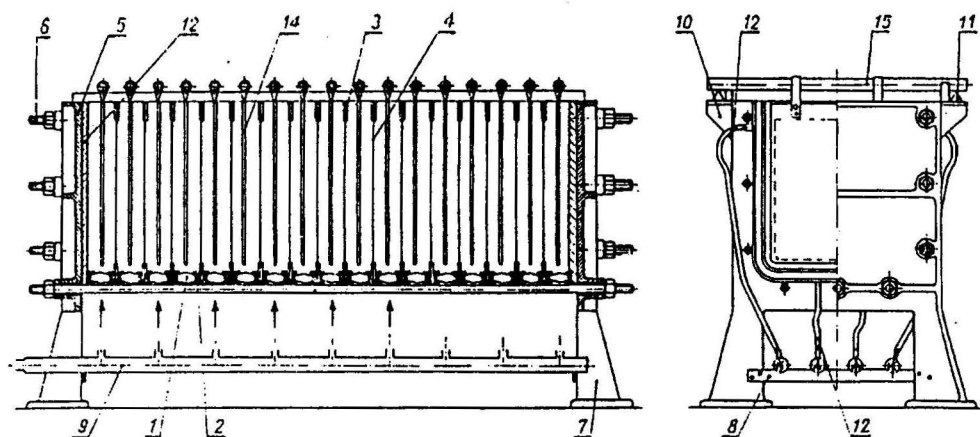
Rys. 1. Schemat ideowy trójstopniowej elektrolizy przeponowej

Schemat konstrukcji elektrolizera przeponowego przedstawiono na rysunku 2. Podstawową cechą konstrukcji elektrolizera jest jego budowa segmentowa, co sprawia, że montaż staje się łatwy i szybki, a także istnieje możliwość regulacji, stosownie do potrzeb, liczby komór katodowych i anodowych. Segmentami tworzącymi wannę elektrolizera są profilowane kształtki gumowe. Segmenty z gumy twardej stanowią zasadniczy szkielet wanny elektrolizera. W segmentach tych są zamontowane wykonane ze stali kwasoodpornej króćce doprowadzające (u spodu segmentu) i odprowadzające elektrolit (z boku segmentu). Króćce doprowadzające elektrolit są ze sobą połączone odpowiednim kolektorem katolitu bądź anolitu, podobnie jak króćce od-

przewodzące elektrolit. Średnia szybkość przepływu elektrolitu wynosiła w warunkach pracy około 0,1 cm/s.

Jako przepony zastosowano prasowany bezcisnieniowo PCV, charakteryzujący się odpornością na kwaśne roztwory elektrolitów, korzystną porowatością, a co za tym idzie – niewielką przepuszczalnością przy jednoczesnym małym spadku napięcia na przeponie.

Połączenia elektryczne rozwiązano w sposób typowy. Katody wykonano z podkładek miedzianych, nierozpuszczalne anody – z ołowiu.



Rys. 2. Schemat konstrukcji elektrolizera przeponowego, stosowanego w skali półtechnicznej:

- 1 – segment z gumy twardej, 2 – segment z gumy miękkiej, 3 – ramka z przeponą,
 4 – przepona z PCV, 5 – płyta stalowa, 6 – śruba ściągająca, 7 – noga stalowa elektrolizera,
 8 – wspornik kolektorów, 9 – kolektor, 10 – wspornik szyn prądowych, 11 – szyna prądowa,
 12 – przewody gumowe, 13 – płyta winidurowa, 14 – elektroda, 15 – pręt do zawieszania elektrod

W celu intensyfikacji procesu wydzielania miedzi wprowadzono elektrolizę trójstopniową. Dzięki temu w katolicie opuszczającym elektrolizer uzyskiwano możliwie najniższe stężenie miedzi, przy czym na każdym ze stopni elektrolizy otrzymywano miedź charakteryzującą się litą i zwartą strukturą i czystością wyższą od 99,95%. Stosowanie zróżnicowanych gęstości prądowych od 500 do 100 A/m² pozwoliło na maksymalną intensyfikację procesu. Wydajność prądowa i maksymalne zużycie energii na każdym ze stopni było następujące:

Stopień elektrolizy	Wydajność prądowa	Zużycie energii
I	94%	3,5 kWh/kg Cu
II	96%	2,5 kWh/kg Cu
III	85%	2,8 kWh/kg Cu

Zawartość podstawowych zanieczyszczeń w miedzi otrzymywanej na każdym ze stopni elektrolizy przedstawiono w tabeli 3.

Proces elektrolizy przebiegający w elektrolizerach, w których przestrzenie katodowe są oddzielone od przestrzeni anodowych przeponami ograniczającymi mieszanie się katolitu i anolitu, otwiera nowe możliwości w dziedzinie elektrolitycznego otrzymywania miedzi. Proces elektrolizy przeponowej umożliwia:

- uzyskanie miedzi elektrolitycznej nie wymagającej elektrorafinacji z takich roztworów i przy takich parametrach, przy których w procesach elektrolizy tradycyjnej otrzymywano by produkt zanieczyszczony, często w postaci proszku, a wydajność prądowa procesu byłaby stosunkowo niewielka,

- pełne wykorzystanie przebiegającego równoległe z procesem katodowym procesu anodowego do regeneracji zużytego czynnika ługującego, np. soli żelazowych, chlorku miedziowego, chromianów i innych,

- połączenie procesu anodowego roztwarzania związków miedzi czy surowców wtórnych miedzi, z równoczesnym elektrolitycznym wydzielaniem jej w przestrzeniach katodowych elektrolizerów.

Tabela 3. Zawartość zanieczyszczeń w miedzi katodowej otrzymywanej na każdym ze stopni elektrolizy

Stopień elektrolizy	Zawartość zanieczyszczeń w miedzi, ppm							
	Bi	Pb	Sb	As	Fe	Ni	Ag	S
I	0,8	2–8	0,5–1	1,0	0,5–43	0,5–4	9,0	33–38
II	0,8	3–6	0,5–1	1,0	0,5–43	0,5–4	7,0	24–40
III	0,8	1–4	0,5–1	1,0	0,5–24	0,5–4	0,9	27–31

Elektrowydzielanie miedzi z roztworów chlorkowych

Wprawdzie elektrowydzielanie i rafinacja miedzi na skalę przemysłową są prowadzone jedynie z roztworów siarczanów, to istnieją racjonalne przesłanki do rozszerzenia zakresu zainteresowań na procesy elektrochemiczne przebiegające w roztworach chlorkowych. Faktów za tym przemawiających jest wiele. Pierwszy: roztwory chlorkowe wykorzystujące chlor, chlorek żelaza i chlorek miedzi są niezwykle skuteczne w procesach ługowania ubogich surowców siarczkowych miedzi. Drugi: chlorki są solami zwykle bardzo dobrze rozpuszczalnymi, dzięki czemu elektrolizę można prowadzić z roztworów stężonych. Roztwory chlorków wykazują znacznie wyższe przewodnictwo niż odpowiednie roztwory siarczanowe, dlatego zużycie energii jest relatywnie mniejsze. W końcu, z uwagi na to, że miedź w roztworach chlorkowych występuje w postaci jonów jednowartościowych, wydzielenie tego metalu wymaga praktycznie dwa razy mniejszej ilości energii niż wydzielenie miedzi z roztworów siarczanów.

Niedogodności związane z roztworami chlorkowymi poddawanych elektrolizie polegają jedynie na tym, że należy stosować elektrolizery przeponowe, a miedź elektrolityczna wydziela się w postaci drobnokrystalicznego proszku. Dobrym przykładem technologii wykorzystującej roztwory chlorkowe jest nowy proces hydroelektrome-

talurgiczny opracowany przez firmy BHP Minerals i BHP Engineering, a nazwany Intec Copper Process (Everett 1992).

Intec Copper Process

Ocena ekonomiczna Intec Copper Process wykazała, że koszty kapitałowe i ruchowe procesu przy produkcji 50 000 t Cu/rok są o połowę mniejsze niż koszty procesu ogniowego (w obliczeniach nie uwzględniono siarki jako produktu ubocznego). Tak niskie koszty uzyskano dzięki:

- wyeliminowaniu kosztów utylizacji SO₂,
- elektrowydzielaniu miedzi z roztworów, w których występuje ona na pierwszym stopniu utlenienia,
- skróceniu czasu elektrolizy, dzięki stosowaniu wysokiej gęstości prądowej,
- wyeliminowaniu procesu wymiany katod, miedź bowiem jest otrzymywana w postaci proszkowej,
- używaniu dostępnych i tanich materiałów konstrukcyjnych, takich jak polipropylen i włókno szklane.

Oszczędności wynikają też stąd, że technologia INTEC wykorzystuje energię procesu anodowego do przeprowadzania miedzi z siarczków miedzi, tj. przeprowadzania jej z fazy stałej do roztworu, a także do utlenienia siarki siarczkowej do elementarnej przy użyciu stężonego roztworu chlorku sodu oraz generowanego w przestrzeniach anodowych utleniacza. Utleniaczem jest halogenowy kompleks BrCl₂⁻ o nazwie firmowej HALEX. Produktami końcowymi procesu są wysokiej czystości miedź, srebro i złoto.

Proces elektrowydzielania miedzi jest prowadzony z roztworu chlorku miedziawego oczyszczonego ze srebra i rtęci (pierwszy etap oczyszczania) oraz z arsenu, antymonu i bizmutu (drugi etap oczyszczania). Dzięki dokładnemu oczyszczeniu roztworu elektrolizę prowadzi się przy wysokich gęstościach prądu. Elektrolit opuszczający elektrolizer ma stężenie 30 g/dm³ Cu, a wchodzący do elektrolizera 80 g/dm³ Cu. Zużyty katolit jest kierowany do przestrzeni anodowych elektrolizerów.

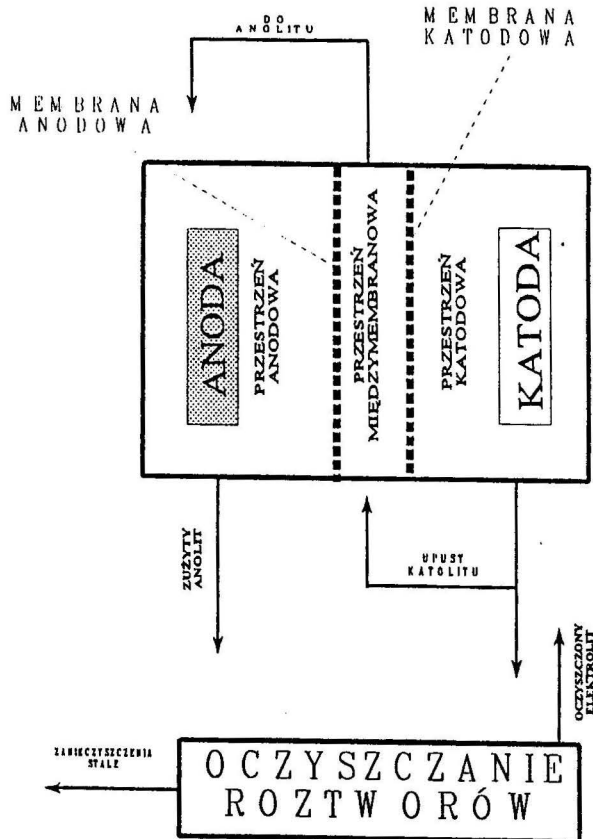
Elektrolizer stanowią panele utworzone z 17 anod i 18 katod oddzielonych przeponami. Panele są umieszczane w wannach wykonanych z włókna szklanego. Dno wanień jest koniczne i tam gromadzi się otrzymywana miedź. Przez elektrolizer przepływa prąd 50 000 A przy spadku napięcia 2,5 V. Katody są formowane z blachy miedzianej pokrytej gumą w ten sposób, że na ich powierzchni pozostają tzw. centra wzrostu. W ten sposób generuje się 500 000 aktywnych miejsc, w których miedź wydziela się w postaci dendrytów. Miedź z powierzchni katody jest periodicznie usuwana za pomocą noża czyszczącego i spada do konicznego dna wanny, skąd wyprowadzana jest w postaci pulpy. Produkt jest przemywany i suszony w warunkach zabezpieczających przed powietrzem. Anody są wykonane z siatki platynowej, pokrytej rutenem lub tlenkiem irydu. Membrany zapobiegające mieszaniu się katolitu i anolitu zastosowano takie, jak w przemyśle otrzymywania chloru.

Otrzymywanie kobaltu i niklu o wysokiej czystości ze złomów ich stopu przy zastosowaniu elektrolizera z podwójną membraną DMEC

US Bureau of Mines przedstawiło proces otrzymywania kobaltu i niklu o wysokiej czystości ze złomów „superalloy scrap” (SAS) (Redden 1992). W proponowanej metodzie zastosowano proces pirometalurgiczny w celu stopienia, nawęglenia i odlania z SAS anod. Następnie anody poddano przeróbce hydrometalurgicznej z zastosowaniem roztworów chlorkowych, stosując następujące operacje jednostkowe:

- elektroroztworzenie anod w komorze anodowej elektrolizera,
- oczyszczania roztworu,
- elektroosadzanie kobaltu i niklu w przestrzeni katodowej elektrolizera DMEC.

Istotą proponowanego procesu jest zastosowanie elektrolizera z dwiema przepornami. Schemat elektrolizera DMEC przedstawiono na rysunku 3. Komory katodowa od anodowej są oddzielone ogólnie dostępnymi anionowymi membranami. Membrany tworzą trzecią komorę, tzw. membranową. Dzięki takiej konstrukcji elektrolizera zanieczyszczony anolit jest oddzielony od czystego roztworu katolitu.



Rys. 3. Schemat ideowy procesu DMEC z uwzględnieniem elektrolizera trójkomorowego

Zadaniem komory membranowej jest zbieranie zanieczyszczeń, które przenikają przez membranę od strony anolitu. W ustabilizowanych warunkach pracy elektrolizera gradient stężenia zanieczyszczeń na membranie od strony anolitu jest znaczny. Konsekwencją tego jest stosunkowo wysokie przenikanie zanieczyszczeń do komory membranowej. Zanieczyszczenia z komory membranowej są wyprowadzane przez strumień przepływającego przez nią zużytego katolitu. Ten prosty zabieg powoduje, że zanieczyszczenia nie docierają do membrany oddzielającej komorę kotodową i dzięki temu katolit jest utrzymywany w stanie czystym.

Istotą procesu przebiegającego w DMEC jest także jego energooszczędność. Ta sama energia elektryczna, która jest zużywana na osadzanie metalu na katodzie, pozwala na roztwarzanie anody z „superalloy scrap” (proces anodowego elektroługowania).

Elektrowydzielanie kobaltu prowadzono na katodach stalowych z roztworu po reekstrakcji kobaltu. Katodowa gęstość prądu wynosiła 430 A/m^2 , spadek napięcia na elektrolizerze $4,6 \text{ V}$, a stężenie kobaltu w katolicy $56 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$. Osiągnięto 94% atodową wydajność prądową przy zużyciu energii $4,4 \text{ kWh/kg}$ wyprodukowanego metalicznego kobaltu.

Elektrowydzielanie ołowiu z roztworów chlorkowych

If the winning of lead from aqueous lead chloride-containing electrolytes could be adequately developed, the ferric chloride route for lead hydrometallurgy may be a very satisfying process from the point of view of environmental impact and workplace hygiene, as well as economic viability. Autorem tego stwierdzenia, wygłoszonego na 22nd Annual Hydrometallurgical Meeting of the Metallurgical Society of the CIM, jest Ernest Peters, autorytet w dziedzinie hydrometalurgii, profesor na Uniwersytecie British Columbia (Peters 1992).

Rozwiązanie problemu zarówno odzysku, jak i utylizacji ołowiu zawartego w surowcach naturalnych, półproduktach czy odpadach, będzie wyzwaniem dla technológów przełomu wieku. Zastąpienie metod hutniczych przerobu surowców ołowionosnych metodami hydrometalurgicznymi uwolni środowisko naturalne od skażenia związkami ołowiu, tak groźnymi dla zdrowia człowieka.

O ile wylugowanie ołowiu zawartego w jego naturalnych i wtórnych surowcach nie sprawia zasadniczych problemów (Lee 1986; Gonzalez-Dominguez 1991), o tyle opracowanie skutecznej metody wydzielenia go z roztworu w postaci użytecznej jest ciągle sprawą otwartą.

Jednym ze sposobów wydzielenia ołowiu z roztworu chlorkowego jest metoda elektrolizy (Demarthe 1980) z zastosowaniem elektrolizera przeponowego. W elektrolizerze na katodach tytanowych, przy gęstości prądu 600 A/m^2 , wydziela się zanieczyszczony proszek ołowiu (anody wykonane z grafitu). Z powodu niskiej rozpuszczalności chlorku ołowiu do uzyskania ołowiu w postaci litej nie można stosować gęstości prądu wyższej niż 100 A/m^2 . Elektrolizę przy wyższych gęstościach prądu

można prowadzić w obecności czynników kompleksujących, zwiększających rozpuszczalność $PbCl_2$.

Odzysk ołowiu ze zużytych akumulatorów i innych surowców wtórnych ołowiu, w których jest on zawarty jako $PbSO_4$, PbO_2 , PbO , Pb , może przebiegać na drodze hydroelektrometalurgicznej, na co wskazuje znaczna liczba powstałych instalacji pilotowych. Proces elektrowydzielania ołowiu jest prowadzony z roztworów kwasu fluorokrzemianowego lub fluoroboranowego w obecności pewnych substancji chemicznych obniżających nad napięcie wydzielania tlenu. Stosowane są także metody, w których do rozpuszczania ołowiu i jego związków używa się roztworów amoniaku i siarczynu amonowego, z których ołów wydziela się elektrolitycznie w postaci gąbki (Prengaman 1995).

PODSUMOWANIE

Dokonany przegląd metod hydroelektrometalurgicznych wskazuje na ogromny postęp, jaki dokonał się w ostatnim dwudziestoleciu w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali z roztworów po hydrometalurgicznej przeróbce cennych metalonośnych surowców, półproduktów i odpadów. Powyższe źródła metali, z uwagi zarówno na specyficzne właściwości, jak i możliwość degradacji środowiska naturalnego, nie powinny być, a wręcz nie mogą być, przerabiane tradycyjnymi metodami hutniczymi. Jednostkowe operacje hydrometalurgiczne przebiegające z udziałem prądu powinny być stosowane do:

- elektrowydzielania metali z roztworów chlorkowych; roztwory chlorkowe są skutecznym czynnikiem roztwarzającym wiele surowców, półproduktów i odpadów zawierających cenne metale, od tych nieszlachetnych, np. nikiel, kobalt, ołów, po miedź, złoto i platynowce,

- elektrozotwarzania surowców metalonośnych w przestrzeniach anodowych elektrolizerów przepływowych, równocześnie z procesem katodowego wydzielania tych metali z roztworów potrawiennych; pozwala to na wykorzystanie energii procesu anodowego, niejednokrotnie bezpowrotnie traconej (np. odzysk niklu i kobaltu ze stopów).

Metody elektrochemiczne powinny być wykorzystane do utylizacji odpadów zawierających szczególnie toksyczne metale, takie jak: ołów, arsen, kadm. Pierwiastki te towarzyszą krajowym rudom miedzi, cynku i tym surowcom, w których są spodziewane opłacalne zawartości metali szlachetnych (złota i platynowców).

Stosowanie nowoczesnych procesów elektrochemicznych przebiegających w elektrolizerach o niekonwencjonalnej konstrukcji, w celu odzysku cennych metali lub unicestwienia związków metali toksycznych, powinno być wyzwaniem dla badaczy i decydentów w najbliższych latach prowadzących do XXI wieku.

LITERATURA

- DEMARTHE J. M., GORGEAUX A. (1980), *Hydrometallurgical treatment of lead concentrates*, w: J. M. Cigan, T. S. Mackey and T. J. O'Keefe (eds) Lead-Tin-Zinc '80, AIME Symposium Volume, Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pa, 1980, s. 426–454.
- EVERETT P. K., MOYES A. J. (1992), *The Intec copper process, Extractive metallurgy of gold and base metals*, Kalgoorlie, 26–28 October.
- GONZALEZ-DOMINGUEZ J. A., PETERS E., DRESINGER D. B. (1991), *The refining of lead by the Betts process*, J. Appl. Electrochem, 21, s. 189.
- GUPTA C. K., MUKHERJEE T. K. (1990), *Hydrometallurgy in extraction processes*, CRC Press, Vol. II, s. 185.
- KOZŁOWSKA-KOŁODZIEJ B. (1978), *Zastosowanie elektrolizy przeponowej do wydzielania czystej miedzi z roztworów*, Rudy Metale, (23), 8, s. 392.
- KUHN A. T. (1971), *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, Amsterdam.
- LEE A. Y., WETHINGTON A. M., COLE Jr. E. R. (1986), *Hydrometallurgical process for producing lead and elemental sulfur from galena concentrates*, US Bur. Mines, R. I. 9055.
- ŁĘTOWSKI F., KOŁODZIEJ B., CZERNECKI M., JĘDRZAK A., ADAMSKI Z. (1976), *New hydrometallurgical processing of the copper concentrate*, Hydrometallurgy, 29, s. 36.
- Oceny Międzynarodowej Grupy Studiów Miedzi, Rynki Zagraniczne, 1995, 33, s. 4.
- PŁOSKONKA A., WŁOCH J., ŚWIĆ E. (1994), „Bolesław” – Zakłady Górniczo-Hutnicze, Przedsiębiorstwo Państwowe, Rudy Metale, (39) 6, s. 169.
- PETERS E. (1992), *Hydrometallurgical process innovation*, Hydrometallurgy, 29, s. 431.
- PRENGAMAN R. D. (1995), *Recovering lead from batteries*, JOM, January, s. 31.
- REDDEN L. D., GREAVES J. N. (1992), *The technical and economic aspects of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy scrap utilizing a double-membrane electrolytic cell*, Hydrometallurgy, 29, s. 547.
- RZECZOWSKA A. (1995), *Za dużo miedzi*, Rynki Zagraniczne, 58, s. 4.
- SUTTIL K. R. (1993), *SX Copper Burns Bright*, Eng. Min. J., (194) 12, s. 24.

Kołodziej B., Electrowinning of metals – hydroelectrometallurgical processes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 233–247, (Polish text)

The principles of the theory and practice of electrowinning of metals from aqueous solutions have been discussed. The following problems are presented: 1) the conventional processes of electrolysis of copper, zinc and gold (hydrometallurgical methods); 2) new trends in the improvements of electrowinning of metals; 3) the possibilities of using the hydrometallurgical methods for processing of ores and concentrates. Special attention was paid to the new methods of the winning of copper and lead from the chloride solutions.

Jerzy WÓDKA *

HYDROMETALURGIA CIŚNIENIOWA

Omówiono podstawy teoretyczne procesów redukcji ciśnieniowej ze szczególnym uwzględnieniem wydzielania metali z roztworów za pomocą reduktorów gazowych w warunkach hydrotermalnych. Przedstawiono możliwe obszary zastosowań procesów redukcji ciśnieniowej, a także przykłady wykorzystania tych procesów do przeróbki różnego rodzaju surowców polimetalicznych. W zwięzły sposób scharakteryzowano również procesy ługowania ciśnieniowego oraz opisano znane technologie wykorzystujące tę operację jednostkową.

WPROWADZENIE

Jednym z warunków postępu w dziedzinie chemicznej metalurgii pierwiastków rzadkich i przejściowych, a w szczególności w obszarze poszukiwań efektywnych metod odzyskiwania tych metali z ubogich surowców, półproduktów i odpadów przemysłowych, jest opracowanie i wdrożenie do praktyki przemysłowej operacji jednostkowych, które charakteryzują się wysoką intensywnością. Zastosowanie intensywnych operacji jednostkowych prowadzi do znacznego skrócenia procesów technologicznych, zwiększenia stopnia przereagowania substratów, otrzymania nowych materiałów o wysokim stopniu przetworzenia itd.

Konsekwencją tego staje się zmniejszenie objętości aparatów i urządzeń technologicznych. Do intensywnych operacji jednostkowych w technologiach hydrometalurgicznych należą niewątpliwie procesy hydrotermalne, a wśród nich wydzielanie metali lub ich związków z roztworów za pomocą reduktorów gazowych pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Opracowanie niniejsze zawiera zwięzły opis istoty zjawisk fizykochemicznych towarzyszących procesom wydzielania metali z roztworów za pomocą reduktorów gazowych, a także przykłady zastosowań tej operacji jednostkowej w praktyce przemysłowej.

PODSTAWY TEORETYCZNE PROCESÓW REDUKCJI METALI Z ROZTWORÓW ZA POMOCĄ WODORU

Za pomocą gazowego wodoru można z roztworów wydzielać te metale, których potencjał elektrody Me^{n+}/Me jest wyższy od potencjału elektrody wodorowej tj. są od

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

niego bardziej „szlachetne”. Oznacza to, że na diagramie równowag E -pH linia równowagi reakcji redukcji jonu metalu znajduje się ponad prostą odpowiadającą rozkładowi wody z wydzielaniem wodoru.

Metodą redukcji ciśnieniowej wodorem można wydzielić z roztworów wodnych miedź, kobalt, nikiel, arsen, antymon, bizmut, ołów, srebro, złoto i platynowce. Niektóre metale można wydzielać z roztworów wodnych w całym zakresie pH (np. miedź, arsen, srebro, platynowce, bizmut), a inne tylko w ograniczonym przedziale pH (np. nikiel, kobalt, ołów).

Z termodynamicznego punktu widzenia redukcja jonów metali wodorem z roztworów wodnych jest możliwa w temperaturze otoczenia, jednakże wówczas szybkość procesu jest znikomo mała i dopiero w temperaturze powyżej 373 K obserwuje się mierzalne zmiany stężenia metalu w roztworze. Innym czynnikiem uniemożliwiającym redukcję jonów metali w temperaturze pokojowej jest proces aktywowania cząsteczki wodoru, przebiegający ze znaczną szybkością dopiero w temperaturach podwyższonych. Ponieważ reakcja redukcji metali wodorem



przebiega z tworzeniem się jonów wodorowych, w celu utrzymania wartości pH na poziomie umożliwiającym redukcję konieczne jest więc stosowanie roztworów buforowych. Najczęściej stosuje się w tym celu bufor amoniakalny oraz bufor octanowy (rzadziej).

Prowadzenie redukcji w temperaturze przekraczającej 373 K wiąże się ze zintensyfikowaniem procesów hydrolizy, co w konsekwencji powoduje zanieczyszczenie produktów redukcji. Aby temu zapobiec, wprowadza się do zredukowanego roztworu odczynniki kompleksujące, które jednocześnie pełnią rolę buforującą. Zapewnia to przebieg redukcji w optymalnym przedziale wartości pH. Negatywnym skutkiem obecności związków kompleksujących jest zmniejszenie stężenia wolnych jonów metali, a tym samym zmniejszenie siły napędowej redukcji, jaką jest różnica potencjałów elektrod wodorowej i metalicznej. Z drugiej strony, dzięki obecności w roztworze czynników buforujących, możliwe jest związanie wydzielających się w trakcie redukcji jonów wodorowych, które hamują proces wydzielania metali z roztworów.

Pozytywny wpływ na proces redukcji metali wodorem wywierają również sole metali alkalicznych (siarczan sodowy, siarczan potasowy itd.) dzięki wiązaniu powstających jonów wodorowych w słabiej zdysocjowane aniony, np. HSO_4^- . Wzrost stężenia tych soli prowadzi jednak do znacznego wzrostu lepkości roztworu, oraz do zmniejszenia rozpuszczalności wodoru w roztworze.

Niewielka szybkość redukcji metali wodorem w temperaturze niższej niż 373 K wynika między innymi z dużej trwałości cząsteczki wodoru. Proces redukcji rozpoczyna się od rozszczepienia cząsteczki wodoru w wyniku aktywacji polegającej na rozluźnieniu wiązania w cząsteczce wodoru. W procesie wydzielania metali reduktorami gazowymi, a zwłaszcza wodorem, możliwa jest aktywacja homogenna i heterogenna. Zdolność do heterogennej aktywacji wodoru wykazują metale o niecałkowicie zapełnionych powłokach d, np. nikiel, kobalt, miedź, platynowce itd. Zdolność do

aktywacji heterogennej wodoru ma również pewna grupa związków chemicznych, np. antrachinon, siarczan żelazawy, tioacetamid, związki chromu(II), chlorek palladawy. Bardzo dobrymi aktywatorami wodoru cząsteczkowego są związki międzymetaliczne, np. węgiel wolframu, a także azotki i borki metali.

Aktywacja homogenna w procesie redukcji ma znacznie mniejsze znaczenie. Ten typ aktywacji wodoru cząsteczkowego wykazują jony Cu(I), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pd(II). Właściwość ta zależy również od obecności odczynnika kompleksującego i stałej trwałości powstającego związku kompleksowego. Większa stała trwałości kompleksu wiąże się ze słabszą zdolnością do aktywacji wodoru cząsteczkowego. Z odpowiednich diagramów równowag E -pH wynika, że niektóre metale (np. miedź, srebro, pallad, arsen, bizmut) można redukować z roztworów wodnych praktycznie w całym zakresie pH. Zakres pH dla redukcji innych metali (nikiel, kobalt, ołów) jest znacznie węższy.

Przebieg redukcji metali z roztworów amoniakalnych zależy od stosunku molowego metalu do amoniaku. Najkorzystniejszy przebieg redukcji miedzi osiąga się przy stosunku molowym amoniaku do miedzi równym 2, kiedy dominującymi formami występowania miedzi w roztworze są jony $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ i $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. W tych warunkach optymalna wartość pH wynosi około 6,2. W przypadku redukcji jonów Ni(II) oraz Co(II) najkorzystniejsze warunki wydzielania tych metali osiąga się przy wartości pH od 8,0 do 8,2, przy stosunku molowym amoniaku do metalu równym 2,3.

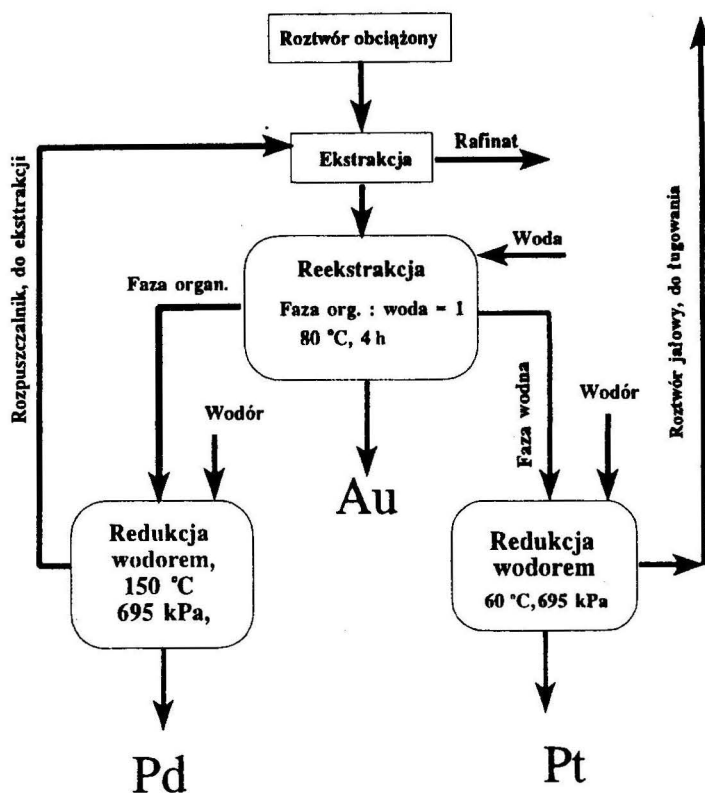
Szybkość procesu redukcji metali z roztworów zależy głównie od temperatury, ciśnienia parcjalego wodoru, stężenia metalu w roztworze, pH początkowego oraz powierzchni reakcji. Analiza wyników dotyczących badań nad wydzielaniem metali z roztworów pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- szybkość redukcji jest z reguły wprost proporcjonalna do stężenia metalu w roztworze i powierzchni stałego katalizatora,
- zależność szybkości redukcji od ciśnienia parcjalego wodoru i pH jest bardziej złożona i zależy od rodzaju stosowanego buforu oraz warunków hydrodynamicznych (Evans 1967., Mackiv et al. 1957; Burkin, Needes 1975; Meedings et al. 1961; Gupta, Mukherjee 1990).

REDUKCJA METALI Z ROZTWORÓW NIEWODNYCH

Redukcja metali wodorem z roztworów organicznych umożliwia istotne ograniczenie hydrolizy towarzyszącej procesom redukcji w roztworach wodnych. Ponadto, wykorzystanie rozpuszczalników organicznych o wysokiej temperaturze wrzenia pozwala stosować w procesie redukcji znacznie niższe ciśnienie wodoru. Wydaje się również, że wskutek zmniejszonej hydrolizy soli metali, dzięki zastosowaniu rozpuszczalników organicznych, ograniczeniu ulega aglomeracja cząstek produktów redukcji. Obecnie obserwuje się zwiększone zainteresowanie procesami wydzielania metali z roztworów niewodnych. Przyczynia się do tego znaczna selektywność rozdzielania

niklu, kobaltu i miedzi w procesie ich redukcji z roztworów niewodnych. Warunki redukcji niklu, kobaltu, miedzi i innych metali z roztworów organicznych są podobne jak w procesach wydzielania tych metali z roztworów wodnych. Najbardziej do tego celu nadają się ekstrahenty kationowe i silnie rozgałęzione w pozycji α kwasy karboksylowe. Inne substancje organiczne ulegają działaniu wodoru już w temperaturze około 373 K (Burkin 1975). Najczęściej stosuje się obecnie ekstrahenty o handlowych nazwach „Versatic”, „Kelex”, „Cyjanex”.

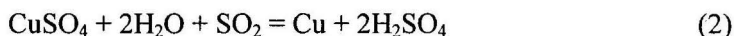


Rys. 1. Schemat technologiczny odzysku metali szlachetnych metodą redukcji ciśnieniowej wodorem

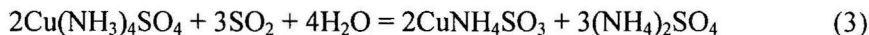
Do redukcji niklu i kobaltu, podobnie jak w roztworach wodnych, niezbędne jest zastosowanie katalizatorów, np. proszków grafitu, niklu lub kobaltu (Van der Zeeuw, Gandon 1976). Połączenie procesów ekstrakcji, zwłaszcza metali szlachetnych z procesem redukcji ciśnieniowej wodorem, pozwala na wydzielenie metalu w formie bardzo czystego proszku i równoczesną regenerację ekstrahenta w jednej operacji jednostkowej. Na rysunku 1 pokazano uproszczony schemat technologiczny otrzymywania metali szlachetnych przez ekstrakcję za pomocą Kelexu i redukcję wodorem (Demopoulos, Prud'Homme 1987).

WYDZIELANIE METALI Z ROZTWORÓW ZA POMOCĄ DWUTLENKU SIARKI

Dwutlenek siarki umożliwia wydzielenie z roztworów wodnych jedynie bardziej szlachetnych metali, jak np. miedź, arsen, platynowce. Nie można tą metodą wyredukować z roztworów np. niklu i kobaltu, na skutek dużej kwasowości roztworu rosnącej w miarę postępu reakcji redukcji. Badania nad zastosowaniem dwutlenku siarki dotyczą więc głównie miedzi. Znane są dwa sposoby wytrącania tego metalu z roztworów wodnych za pomocą dwutlenku siarki. Pierwszy z nich polega na redukcji miedzi gazowym dwutlenkiem siarki w temperaturze 423–473 K. Proces opisuje następujące równanie:



W tych warunkach jednakże redukcji ulega tylko około 50% zawartej w roztworze miedzi. Drugi sposób polega na dwustopniowej redukcji Cu(II) z roztworów amoniakalnych:



Niekorzystny wpływ kwasowości na przebieg redukcji tłumaczy się powstawaniem w roztworze w warunkach redukcji różnych postaci jonu SO_3^{2-} . W celu całkowitego wytrącenia miedzi konieczne jest utrzymanie pH w przedziale od 2,0 do 4,5 (Arbiter et al. 1975, Arbiter, Milligan 1976). Badano również kinetykę i mechanizm redukcji arsenianów gazowym dwutlenkiem siarki. Badania te miały na celu opracowanie alternatywnego sposobu usuwania arsenu obecnego w roztworach po ługowaniu.

Wykorzystując metodę redukcji za pomocą gazowego dwutlenku siarki eliminuje się całkowicie zastosowanie cynku, jako reduktora arsenianów, co prowadziło do emisji arsenowodoru (Palmer et al. 1976). W badaniach tych wykazano, że szybkość redukcji arsenianów nie zależy od stężenia początkowego arsenianów i arseninów, zależy natomiast od stężenia kwasu siarkowego i siarczanu amonowego. Wzrost stężenia kwasu siarkowego, w przeciwieństwie do wzrostu stężenia siarczanu sodowego, prowadzi do zmniejszenia szybkości redukcji. Obserwowano również wzrost szybkości redukcji arsenianów ze wzrostem ciśnienia parcjalnego dwutlenku siarki.

PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ REDUKTORÓW GAZOWYCH DO WYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW

Na podstawie dostępnych danych literaturowych można wyodrębnić następujące grupy zastosowań reduktorów gazowych do wydzielenia metali z roztworów:

– Redukcja ciśnieniowa, jako fragment technologii (operacja jednostkowa) w procesie przeróbki rud polimetalicznych. Ważne jest całkowite wydzielenie metali i uzyskanie produktu o maksymalnie wysokiej czystości. Wytrącony metal otrzymuje się w postaci proszku. Ten obszar zastosowań ma znaczenie głównie w technologiach odzyskiwania niklu, kobaltu, a w mniejszym stopniu miedzi.

– Otrzymywanie tzw. proszków kompozytowych, tj. substancji sproszkowanych, na których – za pomocą redukcji ciśnieniowej – jest wytrącany z roztworu metal. Uzyskane otoczki powinny być ciągłe, o jednakowej grubości i ściśle przylegające do powierzchni ziarna.

– Otrzymywanie substancji stanowiących produkty przejściowe, powstające w procesie redukcji metali z roztworów ich soli. Dotyczy to głównie wytrącania tlenku miedziawego, dwutlenku molibdenu, arseniku.

ZASTOSOWANIE WODORU DO WYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW

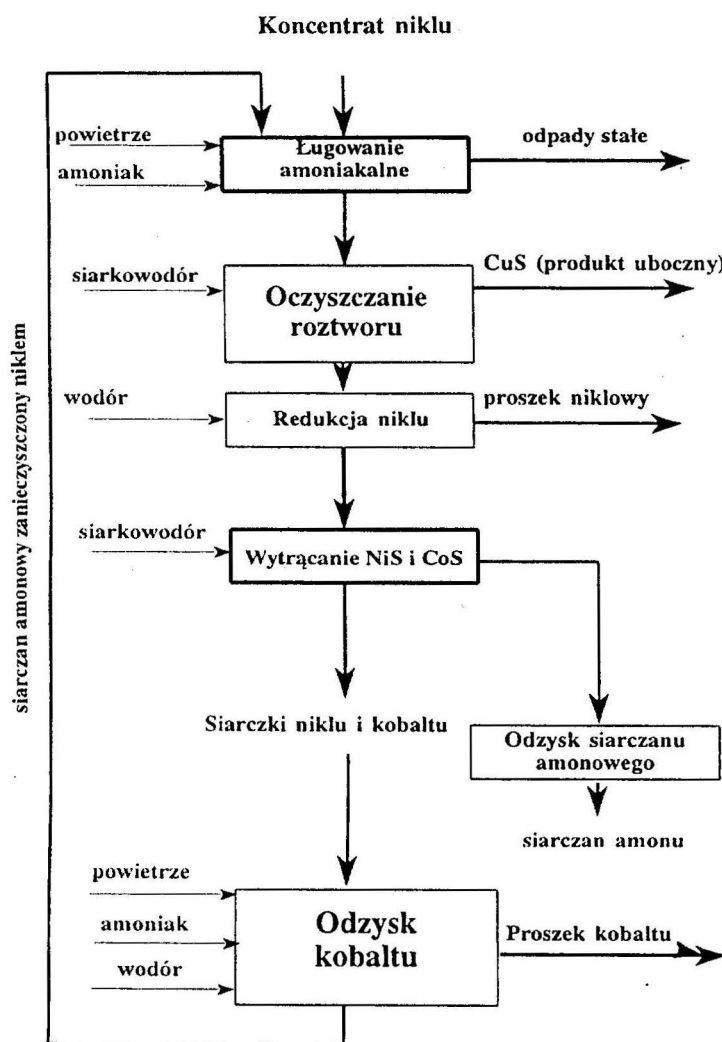
Wydzielanie niklu i kobaltu

Zarówno pierwsze badania z zakresu redukcji ciśnieniowej, jak i projektowane później instalacje przemysłowe, były związane z otrzymywaniem proszków niklu i kobaltu. Pionierem w tej dziedzinie jest firma Sherritt Gordon Mines w Kanadzie. Uruchomiona przez tę firmę w 1954 r. instalacja przemysłowa dostarczała w 1967 r. 15 tys. ton niklu rocznie. Surowcem były koncentraty siarczkowe zawierające 10–14% niklu, 0,3–0,4% kobaltu, 1–2% miedzi, 33–40% żelaza i 28–34% siarki (Evans 1967). Roztwór uzyskany na drodze amoniakalnego ługowania koncentratu poddawany był operacji wytrącania miedzi w postaci siarczku. Jony tiosiarczanowe, siarczkowe i tioniany utleniano następnie w autoklawie do siarczanów. Tak oczyszczony roztwór zawierał około 45–50 g/dm³ niklu, 1–2 g/dm³ kobaltu, 350 g/dm³ siarczanu amonowego. Z tego roztworu po ustaleniu pH za pomocą amoniaku na poziomie 8,0–8,2 prowadzono redukcję w obecności proszku niklowego jako katalizatora.

Proces redukcji prowadzono w temperaturach 453–473 K i pod ciśnieniem parcjnym wodoru 3,5–4,0 MPa do momentu, gdy stężenie niklu w roztworze osiągnęło wartość 1,0 g/dm³. Z roztworu tego wytrącano za pomocą gazowego siarkowodoru siarczki niklu i kobaltu, a następnie rozpuszczano i utleniano je w kwasie siarkowym. Po usunięciu żelaza, w postaci tlenku żelazowego, i utlenieniu Co(II) do Co(III) wydzielano nikiel w postaci siarczanu amonowo-niklawego, a Co(III) redukowano proszkiem kobaltowym do Co(II). Otrzymany w ten sposób roztwór soli aminokobaltawych poddawano redukcji wodorem w obecności proszku kobaltowego jako katalizatora (rys.2).

Na rysunku 3 pokazano schemat przeróbki siarczków niklu i kobaltu wydzielanych siarkowodorem z roztworów po zredukowaniu niklu wodorem. W podobny sposób otrzymuje się nikiel i kobalt w instalacjach wybudowanych przez firmy Western Mi-

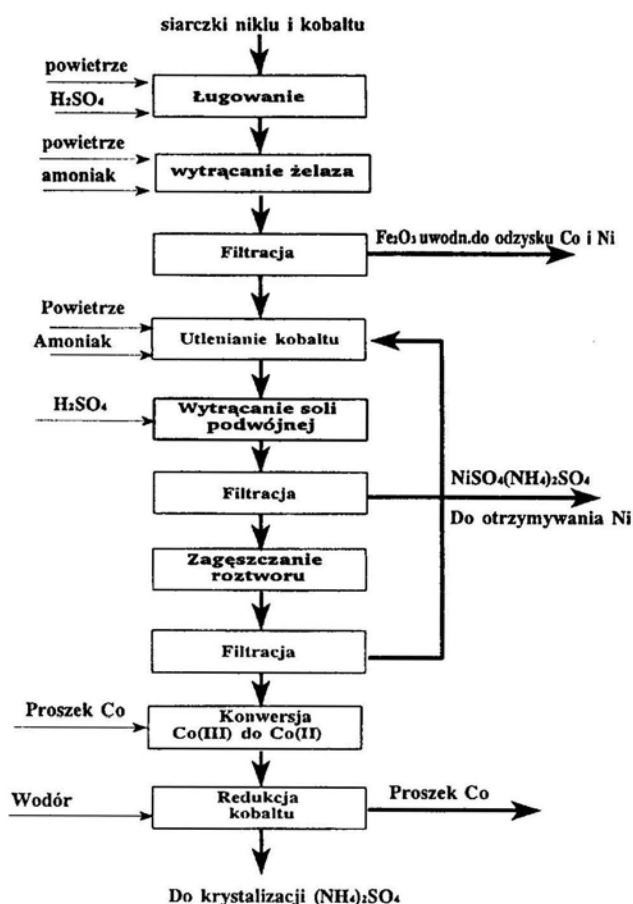
ning Corp., w Kwinana w Australii, Industr. Corp. na Filipinach, Le Nickel de France w Nowej Kaledonii i Pacific Nickel Indonesian.



Rys. 2. Schemat przeróbki koncentratu niklowego (wg Sherritt Gordon Mines)

W latach 60. opracowano technologię wydzielenia niklu i kobaltu z roztworów powstałych w wyniku ciśnieniowego ługowania laterytów roztworami kwasu siarkowego. Wybudowano w tym celu instalację w Moa Bay na Kubie. W trakcie ługowania, prowadzonego w temperaturze około 500 K, do roztworu przechodzi nikiel i kobalt, a żelazo pozostaje w osadzie. Za pomocą gazowego siarkowodoru wytrącano siarczki niklu i kobaltu i po rozpuszczeniu otrzymanego koncentratu siarczkowego w roztworze kwasu siarkowego oraz po usunięciu glinu, żelaza i chromu w postaci wo-

dotlenków uzyskiwano roztwór wyjściowy do redukcji zawierający 50 g/dm^3 niklu i $5,0 \text{ g/dm}^3$ kobaltu.



Rys. 3. Schemat przeróbki siarczków niklowo-kobaltowych

W Calera w stanie Utah wybudowano instalację do przerobu arsenowych koncentratów kobaltu zawierających 17,5% Co, 20% żelaza, 24% arsenu, 4,0% niklu oraz 0,5% miedzi (Mitchen 1956). W wyniku utleniającego ługowania koncentratu arsen pozostaje w osadzie. Po usunięciu żelaza prowadzi się cementację miedzi za pomocą proszku kobaltowego. Z tak otrzymanego roztworu wydzielano wstępnie kobalt pod ciśnieniem 5,6 MPa i w temperaturze 463 K.

WYDZIELANIE INNYCH METALI ZA POMOCĄ WODURU

Metoda redukcji ciśnieniowej wodorem znalazła ograniczone zastosowanie do odzysku miedzi głównie z surowców wtórnych i produktów przejściowych powstających

w trakcie przeróbki surowców miedziowych. W instalacji firmy Universal Minerals and Metals Inc. złom miedziowy ługuje się węglanem amonowym w temperaturze od 353 do 354 K i pod ciśnieniem normalnym. Roztwór po ługowaniu, zawierający od 140 do 160 g/dm³ miedzi, oczyszcza się z ołowiu i cyny metodą adsorpcji na siarczanie strontu, a następnie wytrąca miedź wodorem w temperaturze 453 K pod ciśnieniem 6,4 MPa (Meddings, Evans 1971).

Firma Arizona Chemicopper Corp. odzyskuje miedź z roztworów po ługowaniu zwałów rud tlenkowych miedzi kwasem siarkowym. Miedź wycementowaną za pomocą wiórów żelaznych rozpuszcza się w roztworze amoniakalnym, a następnie wytrąca pod ciśnieniem wodoru 3,0 MPa. Roztwór po redukcji zwracany jest do ługowania (Meddings, Evans 1971). W Rosji wybudowano półprzemysłową instalację do produkcji proszków miedzi o różnych właściwościach fizykochemicznych z przeznaczeniem do otrzymywania materiałów spiekanych (Bogdaszew et al. 1983).

Redukcję ciśnieniową wykorzystano w technologii przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu w instalacji firmy Bunker Hill Company w Kellop (USA) (Mackiv et al. 1966). Jednym ze sposobów wydzielania molibdenu z roztworów powstających w wyniku ługowania koncentratów molibdenowych sodą lub amoniakiem może być redukcja wodorem. Proces prowadzi się w temperaturze 453 K pod ciśnieniem wodoru 2,4 MPa. Wytrącony w ten sposób dwutlenek molibdenu poddawany jest dalszej redukcji wodorem w temperaturze około 1100 K.

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH

Dobrze pokryte proszki kompozytowe otrzymuje się wówczas, gdy substancja powlekana spełnia następujące warunki:

- wykazuje zdolność do aktywacji wodoru cząsteczkowego,
- nie ulega reakcji ze składnikami roztworu ani też nie rozpuszcza się w wodzie w warunkach redukcji,
- wykazuje większą zdolność do aktywacji wodoru niż świeżo strącony metal,
- charakteryzuje się wąską klasą ziarnową, co zapewnia równomierne pokrycie,
- jest odporna na działanie podwyższonego ciśnienia i podwyższonej temperatury.

Możliwe jest również powlekanie substancji nie wykazujących zdolności do aktywacji wodoru cząsteczkowego, po uprzednim ich aktywowaniu, za pomocą antrachionu lub chlorku palladawego.

Zarówno pierwsze badania nad otrzymywaniem proszków kompozytowych, jak również ich produkcja są dziełem firmy Sherritt Gordon Mines. Metodą redukcji ciśnieniowej wodorem otrzymuje się całą gamę proszków pokrytych nikiem, kobaltem, miedzią i molibdenem. Można w ten sposób uzyskać proszki metali, niemetalii, stopów, tlenków, węglików, azotków i borków pokrytych zwartą otoczką metalu w wyniku redukcji wodorem z roztworów odpowiednich soli. Znane są również proszki kompozytowe na osnowie diamentu, teflonu, szkła (Kunda 1971, Clegg 1981).

Opracowano również technologię pośredniego nanoszenia otoczek miedziowych na proszki srebra, platyny, grafitu, fluorku wapnia, dwusiarczku molibdenu, w wyniku wstępnego pokrycia tych proszków warstwą niklu w procesie redukcji wodorem, i zastąpienia jej otoczką miedziową na drodze cementacji (Kunda 1971). Proszki kompozytowe mają szerokie zastosowanie przy otrzymywaniu różnego rodzaju stopów metali, taśm porowatych, wykorzystywanych jako elektrody w bateriach kadmo-niklowych, materiałów łożyskowych o niskim współczynniku tarcia, jako uszczelnienia w turbinach lotniczych lub jako powłoki mające praktyczne zastosowanie w procesie regeneracji zużytych części maszyn metodą napyłania plazmowego.

ŁUGOWANIE CIŚNIENIOWE

W ostatnich latach obserwuje się znaczący rozwój technologii wykorzystujących procesy ciśnieniowe (a więc i autoklawy) w przeróbce różnego rodzaju surowców metodami hydrometalurgicznymi. Rozwój ten dotyczy także ługowania ciśnieniowego. Zastosowanie autoklawów umożliwia intensyfikację procesów ługowania prowadzonych w warunkach podwyższonego ciśnienia i podwyższonej temperatury. Często warunki, w jakich prowadzi się proces ługowania ciśnieniowego, pozwalają na wyeliminowanie z procesu technologicznego wstępnej obróbki surowców, polegającej np. na prażeniu nasiarczającym, obróbce termicznej itd.

Dzięki zastosowaniu autoklawów można odzyskiwać z różnych surowców trudno rozpuszczalne związki oraz realizować reakcje, których szybkość w temperaturach niższych niż 373 K i pod ciśnieniem normalnym jest znikomo mała. Wiadomo, że np. wzrost temperatury do 394 K i ciśnienia parcjalnego do 0,35 MPa w autoklawach z mieszaniami powoduje 10-krotny wzrost szybkości ługowania. Autoklawy umożliwiają też prowadzenie procesów ługowania, w których utleniaczem jest sprężony gaz (głównie tlen).

Podwyższone ciśnienie i podwyższona temperatura przesuwają również w pożądanym kierunku równowagi procesu ługowania. Mechanizmy procesów ługowania ciśnieniowego, ze względu na specyficzne warunki są z reguły złożone i możliwa jest jedynie identyfikacja niektórych produktów reakcji. Analiza równowag procesów ługowania ciśnieniowego możliwa jest dzięki wykorzystaniu diagramów równowag Eh-pH.

Ujmując rzecz historycznie, pierwszą technologią wykorzystującą procesy ługowania ciśnieniowego była opracowana na początku XX-tego wieku metoda Bayera otrzymywania tlenku aluminium z boksytów ługowanych roztworami alkalicznymi w temperaturze od 423 K do 453 K i pod ciśnieniem od 414 kPa do 828 kPa (Gupta, Mukherjee 1990). Ługowanie ciśnieniowe zastosowano do przeróbki koncentratów cynku metodą Sherritt Gordon Mines (Forward, Veltman 1959). Koncentraty cynku poddaje się w niej kwaśnemu ługowaniu utleniającemu w temperaturze 383 K i przy ciśnieniu parcjalnym tlenu 0,23 MPa. Po 6 godzinach do roztworu przechodzi do 98% cynku, a siarka wytrąca się w postaci elementarnej. Roztwór po ługowaniu zawierający 150 g Zn/dm³ oczyszcza się od miedzi, żelaza, niklu i kobaltu i przez elektrolizę

wydziela metaliczny cynk o dużej czystości. W 1981 r. firma Cominco Ltd. uruchomiła w Trail w Nowej Kolumbii zakład przeróbki koncentratu cynkowego metodą ługowania ciśnieniowego produkując cynk elektrolityczny i siarkę w postaci płynnej (Gupta, Mukherjee 1990).

Znana jest również technologia wykorzystująca proces ługowania ciśnieniowego do przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu (Mackiv et al. 1966). W metodzie tej koncentraty ołowiu traktuje się wodą w autoklawie w temperaturze 478 K do 500 K przy ciśnieniu parcjalnym tlenu od 0,4 do 0,8 MPa. W czasie ługowania siarczek ołowiu(II) przechodzi w siarczan ołowiu (II) i pozostaje w fazie stałej. Siarczan ołowiu ekstrahuje się aminami organicznymi, wytrąca dwutlenkiem węgla węglan ołowiu i poddaje go redukcji wodorem do metalu.

Ługowanie ciśnieniowe wykorzystano również do przeróbki koncentratów molibdenowych (Kunda, Rudyk. 1965; Fassel, Wadsworth 1954). Koncentrat molibdenowy poddaje się ługowaniu węglanami w temperaturze 473 K do 503 K przy ciśnieniu parcjalnym tlenu 0,1 MPa. Po zakończeniu procesu ługowania do roztworu przechodzi do 98% molibdenu. Po oczyszczeniu roztworu wydzielą się z niego, metodą redukcji ciśnieniowej wodorem, dwutlenek molibdenu. Związek ten redukuje się następnie wodorem w temperaturze 1223 K.

Procesy ługowania ciśnieniowego w podwyższonej temperaturze są szczególnie intensywnie wykorzystywane do odzysku niklu i kobaltu z koncentratów siarczkowych i rud laterytowych. Zagadnienie to zostało bardziej szczegółowo omówione w rozdziale poświęconym redukcji ciśnieniowej.

PODSUMOWANIE

Z przedstawionego w opracowaniu materiału wynika, że zastosowanie reduktorów gazowych do wydzielania metali lub ich związków z roztworów wodnych pozwala osiągnąć wysoki stopień wydzielania oraz uzyskać produkty o wysokiej czystości, charakteryzujące się interesującymi własnościami fizykochemicznymi. W odniesieniu do metali bardziej rozpowszechnionych (Cu) redukcja ciśnieniowa może stanowić cenne uzupełnienie powszechnie stosowanych technologii ogniowych i elektrochemicznych, wówczas, gdy w rachubę wchodziłaby przeróbka niewielkich ilości półproduktów i odpadów hutniczych.

Dane literaturowe i wyniki badań własnych wskazują jednoznacznie na szerokie potencjalne możliwości zastosowania reduktorów gazowych do wydzielania metali towarzyszących rudom miedzi z różnorodnych roztworów znajdujących się w obiegach technologicznych w przemyśle miedziowym, np. odmiedziowanie i usuwanie arsenu z elektrolitu porafinacyjnego, przetwarzanie siarczanu niklawego na proszek niklowy i proszki kompozytowe. Można zatem przyjąć, że podjęcie prób wprowadzenia metod redukcji ciśnieniowej do praktyki w krajowym przemyśle metali nieżelaznych jest ze wszech miar celowe.

LITERATURA

- ARBITER N., MILLIGAN D.A., CHINAY R.M. (1975), *Int. Chem. E., Symp., Seria nr 42*, s. 1–9.
- ARBITER N., MILLIGAN D.A., *Extractive Metallurgy of Copper*, vol. 2, Metal. Soc. A.J.M.E.
- BOGDASZEV W.F., GIELIESZWILLI T.P., Kavanagh P.F., *Cvietn. Met.*, nr 4, 1983. s. 29–31.
- BURKIN A.R., NEEDES C.R.S. (1975), *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, I.M.M., s. 91–96.
- BURKIN A.R. (1975), *Phys. Chem. Process. Metall., Richardson Conf. Pap. 1973 r. Chem. Abst r. vol.83, nr.13858.*
- CLEGG M.A., *Modern Develop. Powd. Metall.* (1981), nr. 12, s. 153–175.
- DEMOPOULOS G.P., PRUD'HOMME P.J.A., Patent USA nr 4654145, 1987.
- EVANS D.J.I. (1967), *Advances in Extractive Metallurgy*. Proceedings of a Symposium held in London, 17–20 April, s. 831–907.
- FASSEL W.M., WADSWORTH M.E. (1954), *J. Metals.*, 6, s.794–800.
- FORWARD F.A., VELTMAN H. (1959), *J. Metals*, 11, s. 836–840.
- GUPTA C.K., MUKHERJEE T.K. (1990), *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, C. R.C. Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston.
- KUNDA W., *High Temp. – High Pressure* (1971), vol. 3, s. 593–612.
- KUNDA W., Patent RFN., nr 2530518.
- KUNDA W., RUDYK B., PLANSEEBE R. (1965) *Pulvermet.*, 13, s.157–168.
- MACKIV V.N., LIN W.C., KUNDA W. (1957), *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.*, 209, s. 786–793.
- MACKIV V.N., BENZ T., EVANS D.J.I. (1966), *Metall. Rev.* nr 11, s. 143–158.
- MEDDINGS B., EVANS D.J.I. (1971), *Can. Min. Metall. Bullet.* vol. 74, s. 42–51.
- MEDDINGS B., KUNDA W., MACKIV V.N. (1961), *Powder Metallurgy*, Leszynski W., (ed.), New York: Interscience, s. 775–798.
- MITCHEN J.S. (1956), *Mining Engng.*, nr 8, s. 1093–1095.
- PALMER B.R., NAMI F., FUERSTENANAU. (1976), *Metallurgical Trans., Sect. B*, vol. 7B, nr 3, s. 385–390.
- VAN DER ZEEUW A.J., GANDON L. (1976), *Int. Chem. E. Symp., Seria nr 42*, s.111–119.

Wódka J. (1994), *Pressure hydrometallurgy, Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 245–260 (Polish text)

The principles of the pressure reduction, especially the deposition of metals from solutions with gaseous reductors under hydrothermal conditions are described. The possible fields of applications of the pressure reduction and examples of application of the one for processing of the different raw materials are presented.

The pressure leaching and the known technologies using this unit operation are shortly characterized.

Antoaneta BOTEVA*

ADDITIONAL COLLECTORS IN COPPER-MOLYBDENUM-PYRITE ORE FLOTATION

It is believed that additional collectors used in the copper-molybdenum-pyrite ore flotation exhibit an additive collecting action towards copper minerals, molybdenite, and pyrite. Our investigations showed that the additional collectors rather have independent influence on the flotation process.

INTRODUCTION

In specialised literature the use of additional collectors in flotation of metal ores is considered as a method for enhancing the action of the main collector (Boteva 1983, 1992). The reason for enhancing the hydrophobization effect of the basic collector is, for instance for oil emulsions used as the additional collector, the interaction between the hydrocarbon molecules of the oil and the hydrocarbon radicals of the main collector. It is also known that thiophosphates and thiocarbamates used as additional collectors provide comparable results at lower consumption of the basic collector and give improved selectivity of the flotation process. In the present study an independent role of the additional collector in the flotation process applied on an industrial scale will be discussed.

EXPERIMENTAL

Porphyry sulphide copper-molybdenum-pyrite ore was chosen for the study. Isobuthyl xanthate was used as principle collector. The following additional collectors in the laboratory and plant tests were used: oil emulsified in isobuthyl xanthate, kerosene emulsified in aqueous solution of sodium carbonate, mixtures of normal paraffins and alkylsulphonates, aqueous solutions of polyoxyethylene.

* University of Mining and Geology, Sofia, Bulgaria.

RESULTS AND DISCUSSION

The aim of the tests was to increase the recovery of copper at limited recovery of pyrite. An increased recovery of gold in the copper concentrate along with a high recovery of molybdenite in the molybdenum concentrate was also expected.

The results of the laboratory and plant scale flotation tests showed that

1. The use of kerosene emulsified in the sodium carbonate aqueous solutions provide lower (by 12.5%) loss of molybdenum in the rough flotation tailing, lower loss of Mo in the copper concentrate as well as in the tailings of the scavenging flotation from the first cleaning the pyrite flotation and pyrite concentrate (by 0.57%) (Table 1),
2. The use of oil emulsified in xanthate increases the recovery of sulfur by 0.8% (Table 2),
3. The addition of aqueous solution of polyoxyethylene in the milling stage raises the molybdenum recovery by 2.3%,
4. The use of a mixture of normal paraffins and sulphonates resulted in an increase in the gold content of the copper concentrate by 1 g/t.

Table 1. Results of plant flotation in the presence and absence of kerosene (emulsified in a sodium carbonate) as the additional collector

	Containing kerosene (emulsified in sodium carbonate)	Without kerosene
Mo content in ore, %	0.0157	0.0157
Mo content in rough concentrate, %	0.136	—
Mo recovery rough concentrate, %	69.86	57.3
Mo content in tailing, %	0.0049	0.0069
Mo losses in tailing, %	30.14	42.70
Mo losses pyrite concentrate, %	6.85	7.42
Mo recovery in Mo-concentrate, %	45.96	35.11
Mo content in Mo-concentrate, %	41.29	37.65

Table 2. Results of plant flotation in the presence and absence of oil emulsified in xanthate, figures indicate recovery, %

	Product	Cu	Mo	S	Cu	Mo	S
	rough concentrate	4.01	0.127	12.25	90.42	76.48	89.13
With oil	tailing	0.037	0.0037	0.13	9.58	23.52	10.87
	feed (ore)	0.355	0.0133	1.10	100	100	100
	rough concentrate	4.01	0.117	12.81	88.57	71.21	88.35
No oil	tailing	0.045	0.0041	0.147	11.43	28.79	11.65
	feed	0.362	0.0131	1.16	100	100	100

CONCLUSIONS

A comparison of the data obtained with and without additional collectors indicates that they play an independent role in relation to the main collector when the main collector is not capable to ensure the recovery of the difficult-to-float particles. In such a case it is possible to improve the recovery by the use of additional collector which probably increase the flotation of fine particles and particle intergrowths (Weiss 1985).

REFERENCES

- BOTEVA A. et. al.(1983), *Selective processing and flotation of ore minerals*, Techica, Sofia
BOTEVA A. (1992), *Flotation reagents*, Techica, Sofia
WEISS N. (1985), *SME Mineral Processing Handbook*, Vol. 2, New York.

Boteva A., Kolektory uzupełniające we flotacji rud miedziowo-molibdenowo-pirytowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 261–263 (English text)

Uważa się, że dodatkowe kolektory stosowane we flotacji rud miedziowo-molibdenowo-pirytowych wykazują działanie addytywne w stosunku do minerałów miedzi, molibdenitu i pirytu. Przedstawione w tej pracy wyniki badań z zastosowaniem oprócz ksantogenianu izobutyłowego dodatkowych kolektorów, takich jak olej emulgowany w ksantogenianie, ropa emulgowana w wodnym roztworze węglanu sodu, mieszanina normalnych węglowodorów parafinowych i alkilosulfonianów, wodny roztwór tlenku polietylenu wykazały, że działają one niezależnie.

Wskazówki dla autorów

1. Artykuły należy nadsyłać w 2 egzemplarzach w terminie do 15 lutego. Redakcja prosi o nieprzysyłanie dyskietek komputerowych z tekstem referatu na tym etapie edycji artykułów.

2. Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu. Maszynopis powinien być starannie przygotowany pod względem zarówno treści, jak i formy graficznej oraz sposobu pisania.

3. Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku należy wcześniej uzgodnić z Redakcją.

4. Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia pracy, tytuły, podpisy pod rysunkami i opisy tabel w języku polskim i angielskim.

5. Kwalifikacja do druku następuje na podstawie dwóch recenzji.

6. Prace zakwalifikowane do druku, po uwzględnieniu przez autorów uwag recenzentów, powinny być przysyłane do Redakcji do 15 kwietnia każdego roku w dwóch egzemplarzach i dodatkowo na dyskietce 5.25" lub 3.5". Zaleca się używanie edytorów pracujących w środowisku *Windows*, takich jak *Ami Pro*, *Word*, *Word for Windows*, *Word Perfect* lub *Word Perfect for Windows*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.

7. Referaty nadesłane w formie maszynopisu będą przepisywane na dyskietki na koszt Autorów.

8. Rysunki dołączone do artykułu, o ile nie przygotowano ich za pomocą ogólnie dostępnych programów graficznych, powinny być narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Mogą to być również wysokiej jakości kserokopie. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem.

9. Pozycje wykazu literatury podawać w kolejności alfabetycznej (nazwisko, inicjały imion, rok wydania). Pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania (ew. wydawca), tom, nr zeszytu, numery stron. Cytowania w tekście: (nazwisko autora, rok wydania pracy). Nie wolno stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem, w nawiasie, w jakim języku jest napisany artykuł.

10. Redakcja prosi Czytelników o przysyłanie tekstów polemicznych do prac publikowanych w „Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii” pod adresem Redakcji lub składania ich osobiście Redaktorom.

11. Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych, nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty stylistycznej.

12. Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów oraz recenzentów.

W czasopiśmie są zamieszczane oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a zwłaszcza z przeróbką kopalni, metalurgią ekstrakcyjną, mineralogią stosowaną i dziedzinami pokrewnymi. Po uzgodnieniu z Redakcją będą również przyjmowane artykuły przeglądowe.

Akceptowane będą prace dotyczące nie tylko kopalni (surowców mineralnych pierwotnych), lecz także różnego rodzaju surowców wtórnych, przede wszystkim pochodzenia mineralnego, odpadów, substancji syntetycznych i innych materiałów, do przetwarzania których stosuje się metody przeróbki kopalni. Oczekiwane są również prace o ekologicznych aspektach przeróbki i wykorzystania surowców mineralnych.

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii ukazują się raz do roku przed seminarium o tej samej nazwie, na którym autorzy będą proszeni o prezentację swoich prac. Wszelkie uwagi do opublikowanych prac, jak i wywiązująca się w trakcie seminarium dyskusja, na życzenie dyskutantów, mogą być opublikowane w następnym numerze czasopisma.

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w następujących punktach:
księgarnia „Politechnika” — Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
księgarnia Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej — plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław

Zamówienia na prenumeratę można składać w
OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa
Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. Warszawa, Nr 370031-4792