

A3809I

D2.12



FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII

ZESZYT Nr 25



PHYSICOCHEMICAL PROBLEMS
OF MINERAL PROCESSING

WROCLAW 1992

MINING COMMITTEE OF POLISH ACADEMY OF SCIENCES
Section of Mineral Processing

TECHNICAL UNIVERSITY OF WROCLAW
Institute of Mining Engineering

ACADEMY OF MINING AND METALLURGY, KRAKÓW
Institute of Mineral Processing and Utilization

CENTRAL INSTITUTE OF MINING, KATOWICE

SILESIAN TECHNICAL UNIVERSITY OF GLIWICE
The Department of Mineral Processing and Waste Treatment

INSTITUTE OF NON-FERROUS METALS, GLIWICE

PHYSICOCHEMICAL PROBLEMS OF MINERAL PROCESSING

No. 25, 1992

Address of the Editorial Board:

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

WROCLAW 1992

KOMITET GÓRNICZWA POLSKIEJ AKADEMII NAUK
Sekcja Wykorzystania Surowców Mineralnych

POLITECHNIKA WROCLAWSKA
Instytut Górnictwa

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW
Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych

GLÓWNY INSTYTUT GÓRNICZWA, KATOWICE

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, GLIWICE
Katedra Przeróbki i Utylizacji Odpadów Mineralnych

INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, GLIWICE

FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII

ZESZYT 25, 1992



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 1992

KOMITET REDAKCYJNY

Edytor:

Dr hab. inż. Jan DRZYMAŁA

Rada redakcyjna:

Dr inż. Zofia BLASCHKE
Prof. dr hab. inż. Witold CHAREWICZ
Dr Jan CZARNECKI
Doc. dr hab. inż. Janusz GIRCZYS
Doc. dr inż. Jerzy ISKRA
Prof. dr hab. inż. Janusz LASKOWSKI
Dr inż. Janusz LEKKI
Dr inż. Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ
Prof. dr hab. Andrzej POMIANOWSKI, przewodniczący
Dr inż. Sławomir SOBIERAJ
Prof. dr hab. Jerzy SZCZYPA
Prof. dr hab. inż. Kazimierz SZTABA

Redakcja techniczna:

Dr inż. Tomasz CHMIELEWSKI
Robert MIKOŁAJCZUK

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

Artykuły przyjęte od Autorów bez wprowadzania zmian zakwalifikował do druku na podstawie recenzji Komitet Redakcyjny

The papers, included in this book are printed without modification on responsibility of the authors

Adres Redakcji:

Zakład Przeróbki Kopaliny i Odpadów, Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
Tel.: 202-476, fax: 223-664, telex: 0712254 pwr pl,
E-mail (bitnet): drzymala@plwrtu11

ISSN 0137-1282

Oddano do druku w sierpniu 1992 r. Druk ukończono we wrześniu 1992 r.
Papier offset. kl. III, 70 g, B1. Ark. wyd. 11,5. Ark. druk. 10 $\frac{1}{2}$.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 524/92.

SPIS TREŚCI

Od redaktora I od redakcji	7 - 8
Sprawozdanie z XXVIII Seminarium "Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii" Sobotka 1991	9
Aleksa H., Kozłowski Cz., Uwagi do referatu: Sztaba, K., Nowak A., Makary B., Badania nad wpływem odmulania nadawy na wyniki wzbogacania mułów węglowych, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 24, 47-55(1991)	11
Sztaba K., Nowak A., Makary B., Odpowiedź na uwagi H.Aleksy i Cz.Kozłowskiego	12
Nowak P., Teoria fraktali - nowy sposób opisu obiektów geometrycznie nieregularnych.....	13
Turek K., Pilch W., Nowakowski K., Magnesy stałe nowej generacji jako źródło pola magnetycznego w separatorach magnetycznych.....	25
Małysa, E., Sanak-Rydlowska, S., Siekierka, S., Flotacja mułów węglowych z kopalni Halemba.....	33
Wierzchowski K., Sablik J., Wpływ metyloizobutylokarbinolu na energię powierzchniową zwilżania różnych węgla.....	41
Stachurski J., Małysa E., Ociepa Z., Metoda grawitacyjno-flotacyjna oddzielania grafitu od diamentów syntetycznych.....	47
Chmielewski T., Nowak P., Charakterystyki impedancyjne pirytów w odniesieniu do ich flotacji bezkolektorowej.....	59
Iskra J., Raszka K., Spektrofotometryczne badania aktywacji flotacji węgla krzemu.....	69
Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Bioekstrakcja siarki z węgla brunatnego: wpływ pH płynu ługującego.....	77
Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierżewicz Z., Wpływ bakterii rozmiaru ziarn pirytu węglowego na wydajność bioekstrakcji metali.....	83
Jarosinski A., Mazanek Cz., Otrzywywanie fluorkowych koncentratów ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego.....	91

Kowalczyk J., Wpływ temperatury na hydratację fosfogipsu poapatytowego	97
Lekki J.J., Próba termodynamicznego opisu związków powierzchniowych ksantogenu na diagramach pEtX-pH. Układy PbS-HEtX i Cu ₂ S-KEtX...	101
Chmielewski T., Walaszek B., Procesy elektrochemiczne w układach flotacyjnych CuFeS ₂ -KEtX i CuFeS ₂ -Na ₂ S.....	111
Łuszczkiewicz A., Kaczmarek B., Ocena możliwości wydzielania minerałów ciężkich z piasków szklarskich z rejonu Białej Góry.....	123
Jabłoński J., Sprycha R., Adsorpcja jonów siarczanowych na monodyspersyjnym wodorotlenku chromu.....	133
Barzyk W., Segregacja domieszek srebra w ziarnach niestechiometrycznego siarczku miedziawego Cu _{2-x} S doprowadzanych do równowagi z miedzią, Cu ⁰	139
Mulak W., Wawrzak D., Ługowanie utleniające siarczkowych koncentratów ołowiu w roztworach chlorkowych	151
Tomanec R., Modelowanie rud kompleksowych; tekstura i uwolnienie minerałów	155
Wskazówki dla autorów	165

CONTENTS

Foreword	7
Report of the XXVIII Symposium	9
Aleksa H., Kozłowski Cz., Comments on the paper by Sztaba, K., Nowak A., and Makary B., Investigation of the Influence of Feed Desliming on the Results of Fine Coal Jigging, Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 24, 47-55(1991)....	11
Sztaba K., Nowak A., Makary, B., Reply to comments of H.Aleksa and Cz.Kozłowski	12
Nowak P., Fractal theory - a new method of the description of irregular objects	13
Turek K., Pilch W., Nowakowski K., Permanent magnets of new generation as a source of magnetic field in magnetic separators	25
Małysa E., Sanak-Rydlowska S., Siekierka S., Flotation of coal fines from Halemba Mine, Poland.....	33
Wierzchowski K., Sablik J., The influence of MIBC on the surface energy of wetting of coals	41
Stachurski J., Małysa E., Ociepa Z., Separation of graphite from mixtures with synthetic diamond by gravity and flotation methods.....	47
Chmielewski T., Nowak P., Impedance characteristics of pyrites in relation to their collectorless flotation.....	59
Iskra J., Raszka K., Spectrophotometric investigation of the activation of silicon carbide flotation.....	69
Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Bioextraction of sulfur from lignite: effect of pH leaching medium.....	77
Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierżewicz Z., The influence of bacteria and particle size of coal pyrites on the yield of metals bioextraction	83

Jarosiński A., Mazanek Cz., Preparation of rare earths fluoride concentrate for utilization of apatite phosphogypsum.....	91
Kowalczyk J., The effect of temperature on the hydration of apatite phosphogypsum.....	97
Lekki J.J., Thermodynamical analysis of the surface compounds in the pEtX-pH diagrams for the PbS-KEtX and Cu₂S-KEtX systems.....	101
Chmielewski T., Walaszek B., Electrochemical processes in the CuFeS₂-KEtX and CuFeS₂-Na₂S systems.....	111
Luszczkiewicz A., Kaczmarek B., Evaluation of possibility of heavy minerals separation from glass-making sand at Biala Gora, Poland.....	123
Jabłoński J., Sprycha R., The adsorption of sulfate ions onto monodispersed particles of chromium hydroxide.....	133
Barzyk W., Displacement of silver admixtures in grains of non-stoichiometric cuprous sulphide, Cu_{2-x}S, as a result of equilibration with copper, Cu⁰.....	139
Mulak W., Wawrzak D., Oxidative leaching of sulphide concentrates in chloride solutions	151
Tomanec R., Complex ore modelling, texture and mineral liberation	155
Instruction for preparation of manuscript	165

OD REDAKTORA

W tym roku wydajemy dwa zeszyty rocznika Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii . Zeszyt 25 dotyczy zagadnień przeróbki kopalin, zaś zeszyt 26 zawiera zbiór 9 referatów dotyczących otrzymywania, identyfikacji i klasyfikacji materiałów bardzo drobno uziarnionych. Zostały one przygotowane na IV seminarium Materiały bardzo drobno uziarnione', które ze względów organizacyjnych, popartych zbieżnością tematyczną z cyklem seminariów Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii', zostały połączone z tegorocznym XXIX seminarium.

Kłopoty finansowe związane z wydawaniem Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii stają się coraz bardziej poważne i dokuczliwe. Polska Akademia Nauk oraz Politechnika Wrocławska - główni dotychczasowi sponsorzy zeszytów Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii", z powodu własnych problemów finansowych oraz z powodu zmian w sposobach finansowania nauki polskiej nie mogły, jak w latach poprzednich, dofinansować wydania naszych zeszytów w 1992 roku. Stało się tak, mimo znacznych wysiłków wypróbowanych przyjaciół Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii, członków władz Komitetu Górnictwa PAN w osobach profesora S. Knothe i profesora K. Sztaby.

Zeszyty 25 i 26 Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii w 1992 roku mogą ukazać się dzięki wsparciu finansowemu Komitetu Badań Naukowych (poprzez Ministerstwo Edukacji Narodowej) oraz inicjatywie profesora K. Sztaby, który zdobył przychylną finansową instytucji wymienionych na pierwszej stronie listy współorganizatorów seminarium.

Pogłębiające się trudności związane z wydawaniem Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii wskazują, że w najbliższym okresie będziemy musieli przejść na znaczne samofinansowanie oraz obniżenie kosztów wydawniczych. Może to nastąpić przez zaangażowanie autorów do przygotowywania referatów do druku. Dlatego obowiązkiem autorów referatów, jeżeli propozycja ta zostanie zatwierdzona przez Radę Redakcyjną Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii będzie, od 1993 roku, przygotowywanie swoich referatów w formie gotowych do druku (camera ready). Jeżeli zabiegi te nie doprowadzą do zrównoważenia się kosztów i wpływów, wtedy będziemy musieli przejść na jeszcze znaczniejsze samofinansowanie się Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii . Oznacza to, że część kosztów ponosić będą autorzy publikowanych prac, a częściowo kupujący Zeszyty Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, czyli publikowanie artykułów w Fizykochemicznych Problemach Mineralurgii byłoby płatne.

Jan Drzymała
Edytor

Wrocław, 13 lipca 1992

OD REDAKCJI

Zeszyty nasze, początkowo wydawane wyłącznie jako materiały towarzyszące od 26 lat corocznie organizowanemu seminarium, powoli przeistoczyły się w samodzielne czasopismo, któremu już na odwrót towarzyszy seminarium. Prosimy o zwrócenie uwagi, że od nr 24 (1991) naszego zeszytu, na stronie 2 (redakcyjnej) pojawił się Redaktor (edytor). Rada Redakcyjna zdecydowała o powołaniu takiej osoby, gdyż wielokrotnie spotykaliśmy się z faktem, że przy cytowaniu naszych artykułów w czasopismach zachodnich wydawcy zwracali się z prośbą o podanie nazwiska edytora. Przyjęcie tej funkcji jest zadaniem bardzo odpowiedzialnym, ponieważ tylko edytor bierze osobistą odpowiedzialność za poziom ukazujących się artykułów. Zgodnie z tym co mogli Państwo zauważyć, od nr 24 naszego czasopisma odpowiedzialność taką zgodził się wziąć na siebie dr hab inż. Jan Drzymała, któremu Rada Redakcyjna wyraża pełne zaufanie. Od samego początku wydawania naszych zeszytów rolę tę jako sekretarz naukowy pełnił twórca i inicjator seminarium Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalín, a potem, po zmianie nazwy Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - prof. Janusz Laskowski. Pozbawieni jego indywidualności, po opuszczeniu przezeń Polski, funkcję tę przejęliśmy wspólnie jako Komitet Redakcyjny pozostając w bliskiej współpracy z prof. J. Laskowskim. Profesor jako zagraniczny członek naszej Rady Redakcyjnej służy nam radą i doświadczeniem w wytyczaniu kierunków naszej działalności.

Zamykając ten zeszyt pragniemy zwrócić uwagę na niezwykle poświęcenie kilku osób spełniających dawniej rolę sekretarzy seminarium, którzy swoją społeczną olbrzymią pracą od 26 lat utrzymują tę ważną dla nauki, związaną z polską przeróbką kopalín tradycję, "zielonych zeszytów".

za Radę Redakcyjną

Janusz Lekki
Andrzej Łuszczkiewicz

SPRAWOZDANIE
z XXVIII Seminarium FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MINERALURGII
Sobótka 1991

XXVIII seminarium p t. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii , coroczne spotkanie pracowników nauki i praktyków przeróbki kopalin, odbyło się w Sobótce koło Wrocławia i trwało od 30 września do 2 października 1991. Tematem przewodnim seminarium była przeróbka stałych surowców energetycznych i minerałów im towarzyszącym.

Otwarcia Seminarium dokonał **prof. dr hab.inż. Kazimierz Sztaba** - Przewodniczący Sekcji Wykorzystania Surowców Mineralnych Komitetu Górnictwa PAN, a następnie słowo wstępne wygłosił przybyły z Kanady założyciel czasopisma, wieloletni organizator i sekretarz naukowy Seminarium **prof.dr hab.inż. Janusz S.Laskowski**. Profesor Laskowski przedstawił historię powstania i rozwoju Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii oraz podziękował wszystkim, którzy po objęciu przez Niego stanowiska profesora w University of British Columbia w Vancouver (Kanada) przejęli trud organizowania Seminarium i zachowali jego ciągłość. Profesor Laskowski wskazał na szczególne zasługi **prof.dr hab. Andrzeja Pomianowskiego** dla Fizykochemicznych Problemów Mineralurgii w okresie 25-letniej historii czasopisma.

Wprowadzeniem do Seminarium było wystąpienie Profesora J.Laskowskiego, który przedstawił referat pt. "Fizykochemiczne problemy mechanicznej przeróbki węgla". Następnie obradowano w czterech kolejno następujących po sobie sesjach. Pierwsza sesja prowadzona była w języku angielskim, na której referaty wygłaszano i dyskutowano w języku angielskim. Pozostałe sesje prowadzone były w języku polskim. Niemal każdy referat kończył się ożywioną dyskusją. Do jednego z referatów głos w dyskusji był zgłoszony korespondencyjnie, który wraz z odpowiedzią autorów wydrukowany jest w tym zeszycie.

W Seminarium wzięło udział 40 osób reprezentujących wyższe uczelnie, organizacje naukowe, instytuty przemysłowe, zakłady przemysłowe oraz biura projektów. W Seminarium także wzięli udział przybyli z zagranicy **prof. dr Jan Miller** z University of Utah w Salt Lake City (USA) oraz **prof. dr Roe-Hoan Yoon** z Virginia Polytechnic, w Blacksburg (USA). W imieniu profesora Schuberta z Niemiec referat wygłosiła jego współpracownica i współautorka referatu inż. Silvia Schade. Profesor Yoon dodatkowo wyłosił referat o kolumnach flotacyjnych.

Na Seminarium zgłoszono 28 referatów, w tym 9 z zagranicy. Zeszyt nr 24 wydano w nakładzie 100 egzemplarzy i zawierał on 17 referatów w języku polskim oraz 7 referatów w języku angielskim. Jak co roku, zeszyt seminaryjny wysłano do instytucji rozpowszechniających informacje, t.j. do Chemical Abstract Service (USA), Referatiwny Żurnał (ZSRR), a także do najważniejszych bibliotek w kraju.

Druk zeszytu został sfinansowany przez Wydział VII Nauk o Ziemi i Nauk Górniczych Polskiej Akademii Nauk, co zostało częściowo zrefundowane opłatami uczestników. Koszty organizacyjne (korespondencja, druk informatorów, przepisywanie niektórych referatów, rysunki, delegacje) zostały pokryte głównie ze środków przeznaczonych na badania Zakładu Przeróbki Kopalini i Odpadów Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Recenzje referatów wykonali bezpłatnie głównie członkowie Rady Redakcyjnej. Redakcja techniczna, edycja komputerowa zeszytu i cała organizacja Seminarium wykonana została społecznie przez edytora wraz z pracownikami Zakładu Przeróbki Kopalini i Odpadów Politechniki Wrocławskiej.

W trakcie Seminarium odbyło się posiedzenie Komitetu Redakcyjnego, na którym dyskutowano problemy związane z wydawaniem zeszytów *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. Skład Rady Redakcyjnej poszerzono o byłego wieloletniego sekretarza Seminarium doc.dr inż. Jerzego Iskrę.

Dr hab. inż. Jan Drzymała

Edytor

Henryk ALEKSA
Czesław KOZŁOWSKI

**Uwagi do referatu K.Sztaby, A.Nowaka i B.Makarego
pt. Badania nad wpływem odmulania nadawy na wyniki
wzbogacania mułu węglowego w osadzance .
Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, zeszyt 24, 47-55 (1991)**

Aktualnie w przemyśle węglowym eksploatowanych jest ponad dwadzieścia zakładów przetwórczych, zbudowanych na przestrzeni ostatnich 30 lat. Prawie wszystkie te zakłady były wyposażone w układy do odmulania mialu przed jego wzbogacaniem, zaprojektowane przez B.P. "Separator". Sprawność odmulania mialu na tych układach, wyposażonych przeważnie w sita łukowe o szczelinie ok. 0,75 mm, okazała się bardzo niską nie przekraczającą 30% w odniesieniu do klasy 0,5 mm. Pomimo takich niekorzystnych warunków odmulania nadawy wyniki wzbogacania mialu były poprawne i szereg zakładów zrezygnowało ze stosowania tej operacji. Okazało się, że mial węglowy wzbogaca się w osadzance do wymiaru 0,1(0,2)mm, natomiast muł węglowy poniżej 0,5mm, wydzielony przez układ odwadniania koncentratu mialowego po kontrolnej klasyfikacji, realizowanej przeważnie w rzapiu klasyfikacyjnym, kierowany jest do flotacji (lub do układu odwadniania), natomiast gruboziarniste frakcje zawierające ziarna +0,5-0,2(0)mm odbierane wylewem tego rzapia mogą po odwodnieniu stanowić komponent koncentratu mialowego. Wyniki te potwierdzono wielokrotnie realizując wzbogacanie różnych mialów węglowych bez odmulania w osadzance półtechnicznej o wydajności 5Mg/h (w GIG).

Realizując proces odmulania mialu do węzła kontrolnej klasyfikacji kierowany jest surowy muł węglowy o podwyższonej zawartości popiołu, co jest powodem, że wylew tego węzła charakteryzuje się podwyższoną zawartością popiołu i zwykle zwracany jest z powrotem do osadzarki, co nie ma uzasadnienia technologicznego.

W wyniku lektury referatu nasuwają się następujące uwagi: metodyka badań omówiona w referacie istotnie różni się od warunków występujących w przemyśle. Niestosowanie operacji odwadniania mialu, w wyniku której koncentrat mialowy pozbawiony jest znacznej ilości mułu węglowego, nie pozwala na wyciągnięcie miarodajnych wniosków dotyczących jakości finalnego koncentratu mialowego, uzyskiwanego przy niestosowaniu operacji odmulania mialu; autorzy nie przedstawili charakterystyk densymetrycznych i granulometrycznych nadawy i produktów wzbogacania, w związku z czym nie można ustosunkować się do dokładności wzbogacania mialu przy jego odmulaniu lub nieodmulaniu, uzyskiwane obecnie w przemyśle poprawne wyniki wzbogacania nieodmulonego mialu węglowego są w sprzeczności z wnioskiem autorów o obowiązkowości stosowania odmulania mialu, ponieważ w wielu przypadkach, jak wskazuje na to praktyka, nie zachodzi taka konieczność - wnioski zawarte w wymienionej przez Autorów referatu pracy doktorskiej dr inż. S.Siekierki (promotor prof.dr hab.inż. W.Pudło) potwierdzają tezę o niecelowości odmulania mialu przed jego wzbogacaniem w osadzance.

Reasumując należy stwierdzić, że zagadnienie odmulania względnie nieodmulania mialu przed jego wzbogacaniem w osadzance nie dotyczy wyników pracy samej osadzarki, ale całego obiegu wodno-mułowego zakładu przerobczego, co stwarza dodatkowe utrudnienia. W tej sytuacji zagadnienie odmulania lub nieodmulania mialu przed jego wzbogacaniem w osadzance jest nadal otwarte i wymaga wnikliwego zbadania.

Kazimierz SZTABA
Alicja NOWAK
Bohdan MAKARY

**Odpowiedź na uwagi Cz. Kozłowskiego i H. Aleksey dotyczące referatu:
"Badania nad wpływem odmulania nadawy na wyniki wzbogacania mialu
węglowego w osadzarkach",
*Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, zeszyt 24, 47-55 (1991).***

W związku z uwagami złożonymi w formie pisemnej przez panów doc.dr inż. Cz. Kozłowskiego i mgr inż. H. Alekse na temat naszego referatu pt. *"Badania nad wpływem odmulania nadawy na wyniki wzbogacania mułu węglowego w osadzarkach"* stwierdzamy co następuje.

Wyniki przeprowadzonych przez nas badań nad wzbogacaniem w osadzarkach odmulonych i nie odmulonych mialów węglowych z kopalń "Jaworzno" i "Janina" wykazały jednoznacznie celowość - wręcz konieczność - odmulania tych mialów przed wzbogacaniem. (Wszystkie rezultaty doświadczeń oraz wstępnych analiz węgla zamieszczone zostały w opracowaniu pt: *Określenie najkorzystniejszych warunków technologicznych wzbogacania mialów węgla energetycznych w osadzarkach - Sztaba K. i zespół, 1990 r., Biblioteka IPIWSM, AGH - nie przeznaczonym do rozpowszechniania w całości.*) Wniosek o obligatoryjnym prowadzeniu procesu odmulania dotyczy więc mialów węglowych z wymienionych kopalń z zastrzeżeniami podanymi szczegółowo w referacie w punkcie b na str. 54, na które - jak się wydaje - Autorzy uwag nie zwrócili wystarczającej uwagi.

Jak stwierdzili Autorzy uwag, zakłady przeróbki węgla wyposażone były pierwotnie w układy do odmulania mialów węglowych. Należy założyć, że projekty zakładów wykonano w oparciu o wyniki badań, które potwierdzały konieczność odmulania mialów. Jest oczywiste, że metodyka prowadzenia doświadczeń laboratoryjnych odbiega od warunków przemysłowych. Stąd też stwierdzenie, że przy bardzo niskiej sprawności odmulania przemysłowego uzyskuje się poprawne wyniki wzbogacania mialów nie oznacza, że należy zlikwidować układy odmulania - abstrahując od zupełnie niekonkretnego znaczenia użytego przez Autorów uwag. pojęcia "poprawności wyników". Może należałoby raczej zwiększyć skuteczność tych układów, aby otrzymać lepsze wyniki wzbogacania. Należy ponadto zauważyć, że Autorzy uwag - nie ujawniając tego - piszą przede wszystkim o zakładach przeróbki węgla koksującego, gdzie muł podlega wzbogacaniu flotacyjnemu i jego części palne nie są tracone w procesie przeróbki, lecz odprowadzone do odpadów mułowych. Nasze prace dotyczyły opracowania koncepcji przygotowania nadawy osadzarek mialowych w nie istniejących jeszcze zakładach wzbogacających w pełnym zakresie uziarnienia węgla energetyczny. W założeniu należało więc przyjmować sposoby wzbogacania, które w każdym jego etapie pozwoliły osiągnąć możliwie wysoką skuteczność. Autorzy referatu zgadzają się natomiast z ogólnym końcowym stwierdzeniem Autorów uwag, że zagadnienie odmulania względnie nieodmulania mialu przed jego wzbogacaniem w osadzarkach jest problemem szerszym, związanym z funkcjonowaniem całego obiegu wodno - mułowego zakładu przerobczego.

Paweł NOWAK*

TEORIA FRAKTALI - NOWY SPOSÓB OPISU OBIEKTÓW GEOMETRYCZNIE NIEREGULARNYCH

Teoria fraktali jest działem geometrii zajmującym się opisem obiektów, które wykazują nieregularności przy dowolnie dużym powiększeniu i w związku z tym nie mogą być przedstawione przy pomocy odcinków, płaszczyzn, brył geometrycznych. Wspólna cecha fraktali jest własność wewnętrznego podobieństwa, a wielkością charakterystyczną jest tak zwany wymiar fraktalny, który jest najczęściej liczbą ułamkową. W fizyce i chemii teoria fraktali znalazła zastosowanie do opisu takich obiektów i zjawisk, jak powierzchnie chropowate, ciała silnie rozdrobnione, agregacja, turbulencja. W artykule przedstawiono pokrótce podstawy teorii fraktali, a także możliwości jej zastosowania do opisu procesów przeróbki minerałów.

1. WPROWADZENIE

Przytłaczająca większość obiektów występujących w przyrodzie i technice wykazuje znaczną nieregularność geometryczną. Nawet tak pozornie gładkie obiekty jak powierzchnia szyby, czy ostrze zyletki oglądane pod mikroskopem o dostatecznie dużym powiększeniu ukazują niewidoczne gołym okiem nierówności. Pomimo tego do opisu rzeczywistych obiektów stosowano dotychczas proste modele geometryczne, jak płaszczyzna, kula, sześcian. Postępowanie takie jest dopuszczalne, gdy nierówności powierzchni danego obiektu są znikomo małe w porównaniu z samym obiektem lub charakterystycznym wymiarem geometrycznym procesu zachodzącego na jego powierzchni (na przykład grubością warstwy dyfuzyjnej). Jeśli na przykład badamy opadanie w cieczy obiektu o wymiarach centymetrowych, to nieuwzględnienie mikronowych nierówności powierzchni w opisie zjawiska nie spowoduje znaczącego błędu. Jeśli jednak opisywany obiekt ma wymiar kilkudziesięciu mikrometrów, to taka sama chropowatość powierzchni może w istotny sposób zmienić przebieg procesu.

Pierwsze próby matematycznego opisu obiektów wykazujących silne nieregularności pojawiły się już w drugiej połowie XIX wieku, ale dopiero teoria fraktali, która powstała w latach siedemdziesiątych obecnego wieku głównie dzięki pracom Mandelbrota (1) stworzyła odpowiednie podstawy teoretyczne. Lata osiemdziesiąte to okres rosnącego zainteresowania zastosowaniem teorii fraktali do opisu układów występujących w przyrodzie i technice - na początku lat osiemdziesiątych liczba prac, w których geometrię fraktalną zastosowano do opisu zjawisk fizycznych, nie przekraczała kilkunastu rocznie - obecnie dochodzi do tysiąca (2).

* Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezłomnych 1, 30-239 KRAKÓW

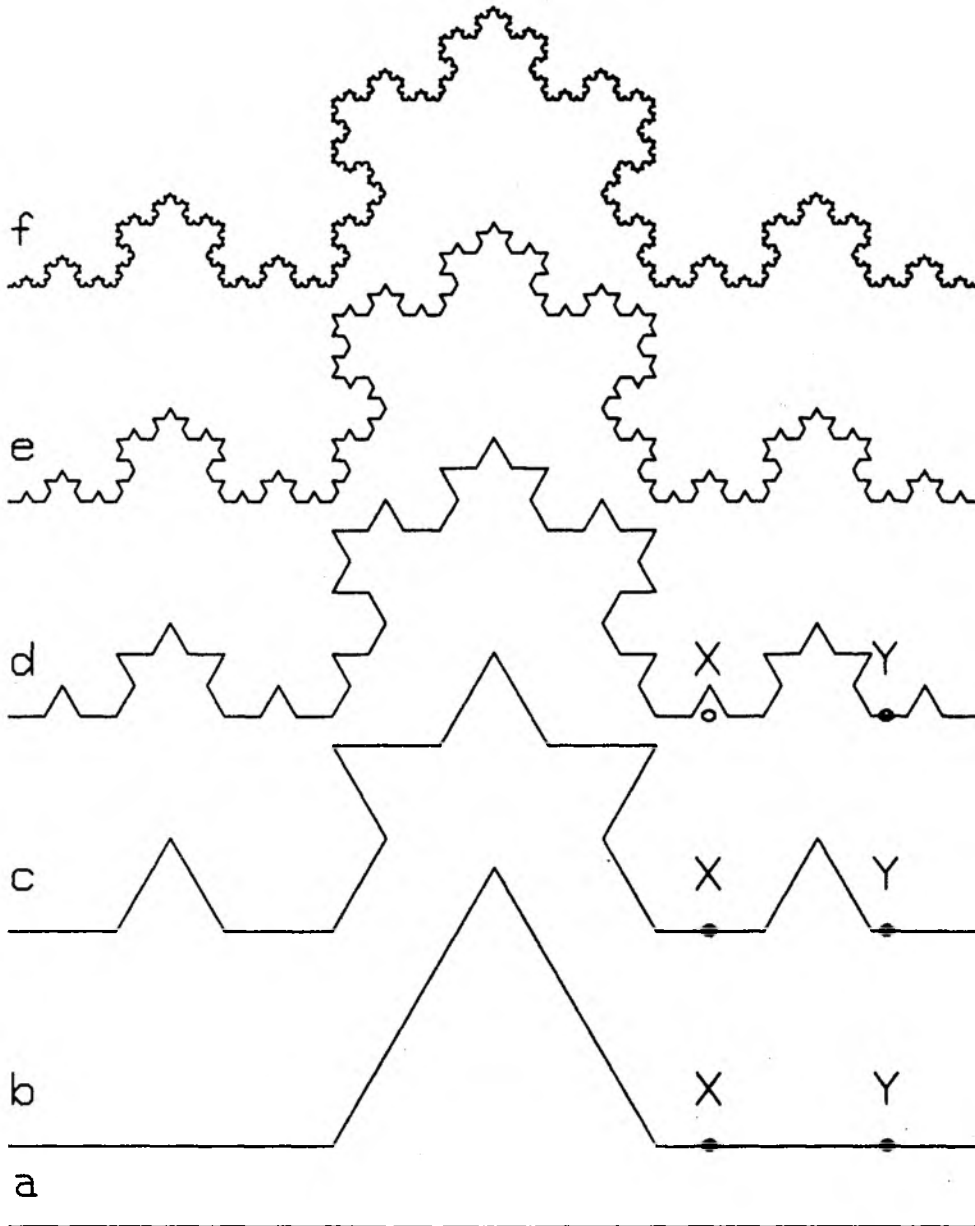
Opis geometrycznej nierównomierności oraz fizycznej i chemicznej niejednorodności materiałów jest w teorii procesów przerobczych zagadnieniem niezwykle istotnym. Minerale w procesach przerobczych rzadko występują w postaci dużych i homogenicznych pod względem składu monokryształów. Zwłaszcza obecnie, gdy zachodzi konieczność przerobu coraz bardziej ubogich rud, technolog ma zwykle do czynienia z rudą składającą się z wielu minerałów w stanie silnego rozdrobnienia. Jedną z pierwszych operacji technologicznych w procesie przeróbki jest zwykle mielenie - w jego wyniku otrzymuje się zazwyczaj materiał polidispersyjny, o wysoce nieregularnym kształcie ziaren odznaczających się dużą chropowatością i niehomogenicznością. Przeróbka rud jest więc niezwykle wdzięcznym polem do zastosowania teorii fraktali. Niestety, w literaturze z tej dziedziny brak jest prac, w których zastosowano by teorię fraktali do opisu układów występujących w przeróbce rud.

W prezentowanym artykule omówiono podstawy geometrii fraktalnej oraz, na podstawie przykładów zaczerpniętych z zakresu chemii fizycznej, przedstawiono możliwości zastosowania teorii fraktali w opisie procesów przeróbki kopalin.

2. CO TO SA FRAKTALE?

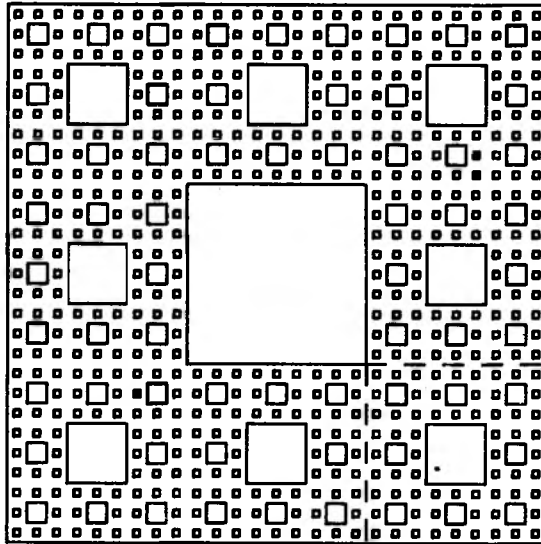
Na rysunku 1 przedstawiona jest konstrukcja jednego z najbardziej znanych fraktali, tzw. krzywej von Kocha. Konstrukcję rozpoczyna się od inicjatora (rys. 1a), którym jest tutaj odcinek prostej. Następnie inicjator zastępuje się generatorem (rys. 1b). Generator składa się również z odcinków prostej - w następnym kroku (rys. 1c) każdy z odcinków składowych generatora zastępuje się takim samym co do kształtu, ale odpowiednio pomniejszonym generatorem. Przeprowadzając takie postępowanie nieskończenie wiele razy otrzymuje się fraktal - oczywiście w praktyce nie można przeprowadzić nieskończenie wielu kroków postępowania, wszystkie przedstawione na rysunku 1 obiekty są łamanymi i stanowią jedynie kolejne przybliżenia fraktalu. W procesie konstrukcji fraktalu przedstawionego na rysunku 1 na każdym kroku odcinek o długości jednostkowej zastępuje się odcinkiem o długości $4/3$. Jeśli więc długość inicjatora przyjmiemy za jednostkę, to w kolejnych krokach konstrukcji otrzymamy łamane o długości: $4/3$, $16/9$, $64/27$, $256/81$ Po nieskończeniu wielu krokach długość krzywej będzie nieskończenie wielka. Jeśli po dowolnym stopniu konstrukcji wybierzemy dwa punkty leżące na jednym odcinku (punkty X i Y na rysunku 1), to po wykonaniu pewnej ilości dodatkowych kroków punkty nie będą już leżały na tych samych odcinkach - nie jest więc możliwe przeprowadzenie stycznej do żadnego punktu na krzywej, co oznacza, że krzywa nie ma w żadnym punkcie pochodnej.

Krzywa von Kocha jest fraktalem liniowym - jej inicjator jest obiektem jednowymiarowym. Przykład fraktalu powierzchniowego przedstawiono na rysunku 2. Inicjatorem jest tu kwadrat (obiekt dwuwymiarowy). Konstrukcja przebiega w ten sposób, że kwadrat dzieli się na 9 kwadratów o boku $1/3$ (bok dużego kwadratu przyjmuje się za jednostkę) i "wycina się" środkową część. Pozostałe 8 kwadratów dzieli się znowu, każdy na 9 części i z każdego "wycina się" srodek. Po nieskończeniu wielu takich krokach otrzymuje się fraktal o nazwie dywan Sierpińskiego - rysunek 2 przedstawia figure



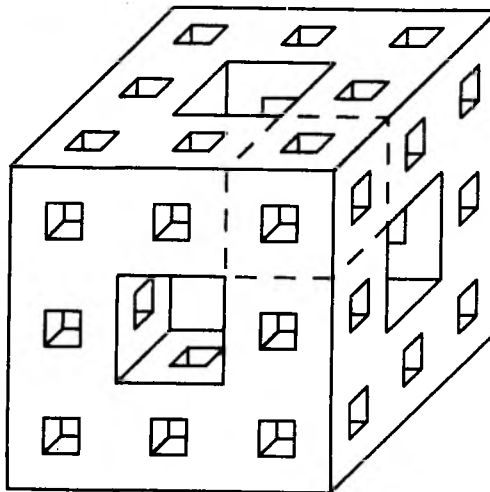
Rys. 1. Kolejne przybliżenia krzywej von Kocha od stopnia 1 (1a) do 6 (1f)

Fig. 1. Consecutive approximations of the von Koch curve construction from the first (1a) to the sixth step (1f)



Rys. 2. Dywan Sierpińskiego - konstrukcja zakończona po czterech pierwszych krokach

Fig. 2. Sierpiński's carpet - the construction finished after the first four steps



Rys. 3. Gąbka Menger'a - konstrukcja zakończona po trzech pierwszych krokach

Fig. 3. Menger's sponge - the construction finished after the first three steps

będącą czwartym krokiem konstrukcji fraktalu. Po kolejnych krokach konstrukcji powierzchnia figury wynosi (powierzchnię początkowego kwadratu przyjmuje się za 1): $8/9$, $64/81$, $512/729$ Po nieskończonej liczbie krokach otrzymuje się powierzchnię równą zero. Czy oznacza to jednak, że omawiany fraktal jest tworem liniowym o wymiarze 1? Dla prostych obiektów geometrii euklidesowej takich jak krzywe, figury, bryły można zwykle bez trudu określić wymiar obiektu w sposób intuicyjny. Dla przedstawionego obiektu nie jest to takie proste. W celu wyznaczenia wymiaru dywanu Sierpińskiego można posłużyć się następującym rozumowaniem. Dla prostych obiektów euklidesowych zawartość obiektu (długość, powierzchnia lub objętość) zależy od wymiaru obiektu w sposób wykładniczy:

$$C = A \cdot L^d \quad (1)$$

gdzie C to zawartość zbioru, L to jego miara liniowa (średnica), a d to wymiar topologiczny. Na przykład: dla okręgu $A = \pi$, dla koła $A = \pi/4$, a dla sześciangu $A = 1$. Jeśli więc średnicę zbioru powiększymy f -krotnie, to jego zawartość zwiększy się

$$C_f = A \cdot (f \cdot L)^d = A \cdot f^d \cdot L^d = f^d \cdot C \quad (2)$$

f^d krotnie, co można również wyrazić wzorem:

$$d = \log(C_f/C) / \log(f) \quad (3)$$

Zbiór przedstawiony na rys. 2 (a raczej to, co powstałoby po nieskończonej liczbie krokach konstrukcji) można podzielić na 8 identycznych części (na przykład część odcięta na rysunku 2 linią kreskowaną) o boku równym $1/3$. Po trzykrotnym powiększeniu średnicy zbioru każda z tych części staje się identyczna ze zbiorem wyjściowym. Na mocy wzoru (3) otrzymujemy więc:

$$D = \log(8) / \log(3) = 1,892 \dots \quad (4)$$

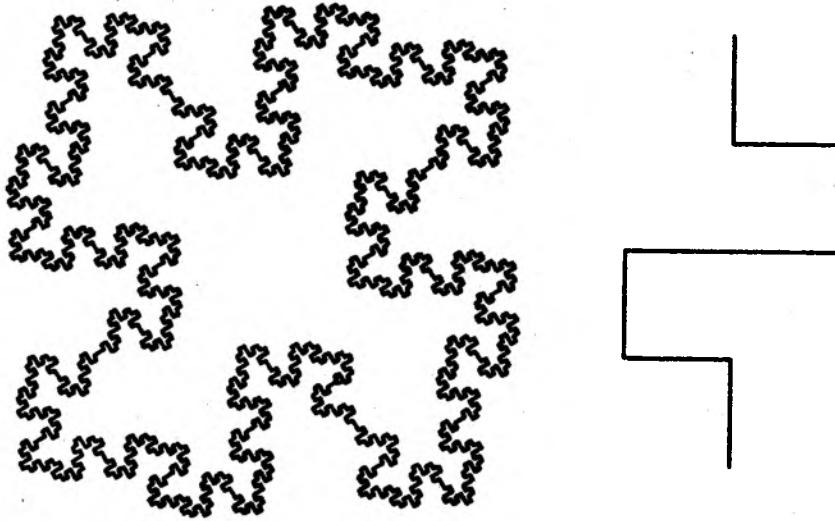
co oznacza, że tak wyznaczony wymiar zbioru jest liczbą ułamkową. Należy tu podkreślić, że zgodnie z topologiczną definicją wymiaru jest on zawsze liczbą całkowitą (wymiar topologiczny dywanu Sierpińskiego wynosi 1). Wymiar określony wzorem (3) nazywany jest wymiarem fraktalnym zbioru i ułamkowa wartość wymiaru oznacza, że w niektórych przekształceniach geometrycznych (przekształcenie podobieństwa na przykład) zachowuje się on jak gdyby miał wymiar ułamkowy. Można łatwo sprawdzić, że obiekty euklidesowe mają wymiar fraktalny całkowity i równy wymiarowi topologicznemu, podczas gdy dla fraktali wymiar fraktalny jest zawsze różny od wymiaru topologicznego (choć niekoniecznie ułamkowy).

Na rysunku 3 przedstawiono przykład fraktalu objętościowego. Inicjatorem jest tu sześciang. Sześciang ten dzieli się na 27 mniejszych sześciangów o boku $1/3$ i usuwa się po

Jednym sześcianie ze środka każdej ściany i dodatkowo sześcian znajdujący się wewnątrz. Podobnie postępuje się z każdym z pozostałych 20 sześcianów - po nieskończeniu wielu krokach otrzymuje się fraktal o nazwie gąbka Menger'a i wymiarze fraktalnym $D = \log(20)/\log(3) = 2,726\dots$. Można zauważyć dalej, że zewnętrzna powierzchnia gąbki Menger'a to po prostu sześć złożonych ze sobą krawędziami dywanów Sierpińskiego ($D = 1,892\dots$). Mamy tu więc przypadek fraktalu przestrzennego, ograniczonego fraktalem powierzchniowym, natomiast w przypadku dywanu Sierpińskiego (rys. 2) mamy do czynienia z fraktalem powierzchniowym, ograniczonym figurą euklidesową (kwadrat). Należy dalej zauważyć, że sumaryczna objętość elementów (sześcianów) usuwanych przy konstrukcji gąbki Menger'a równa jest objętości całego sześcianu - tworzą więc one obiekt nie fraktalny, a euklidesowy, niezależnie od tego jak bardzo jest on "poszatkowany". Podobnie w przypadku dywanu Sierpińskiego suma elementów (kwadratów) usuwanych równa jest powierzchni kwadratu. Przykład powierzchni euklidesowej ograniczonej fraktalną obwiednią przedstawiony jest na rysunku 4. Można sobie łatwo wyobrazić, że jest to przekrój ziarna minerału otrzymanego w wyniku mielenia i w związku z tym wykazującego silną chropowatość powierzchni, ale nie wykazującego porowatości. Ziarno porowate może być modelowane na przykład gąbką Menger'a. Inicjatorem fraktalu jest tutaj kwadrat (generator pokazany jest w prawej części rysunku). Należy zauważyć, że niezależnie od tego, na którym etapie przerwiemy konstrukcję fraktalnej obwiedni, powierzchnia zawarta wewnątrz figury jest zawsze równa powierzchni wyjściowego kwadratu. Inny przykład fraktalu, który może służyć do modelowania powierzchni porowatej przedstawiono na rysunku 5. Jak widać z rysunku, najbardziej charakterystyczną cechą konstrukcji jest to, że powtarza ona pewne elementy o tym samym kształcie w różnym powiększeniu - to samo można powiedzieć o wszystkich pozostałych przedstawionych w artykule konstrukcjach geometrycznych. Ta właśnie cecha, to znaczy wewnętrzne podobieństwo, jest najbardziej istotną właściwością obiektów fraktalnych. Miarą ilościową wewnętrznego podobieństwa jest współczynnik podobieństwa f (jest to najmniejsza liczba f taka, że po f -krotnym pomniejszeniu zbioru staje się on identyczny ze swoim podzbiorem). Przy f -krotnym pomniejszeniu zbioru jego zawartość zmniejsza się k razy - liczba k nazywa się powiększeniem fraktalnym. Dla krzywej von Kocha z rysunku 1 $f=3$ i $k=4$.

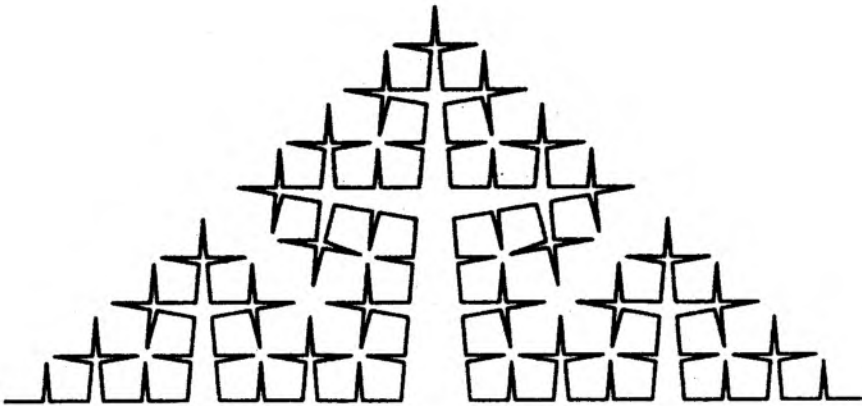
3. ZASTOSOWANIE TEORII FRAKTALI DO OPISU PROCESÓW ROZDRABNIANIA I AGLOMERACJI

W procesie rozdrabniania może często wystąpić sytuacja, że proces pękania ziarna określony jest czynnikami niezależnymi od wielkości ziarna (na przykład wielkością kąta pomiędzy płaszczyznami łupliwości). Można więc oczekiwać, że niezależnie od wielkości ziarna kształt powierzchni ograniczającej będzie podobny. Przebieg procesu rozdrabniania przypomina więc proces budowy struktury fraktalu. Również proces agregacji może przebiegać podobnie do procesu budowy fraktalu. Można sobie na przykład wyobrazić, że kilka cząstek łączy się w jedną większą (pozostawiając w środku wolną przestrzeń), następnie kilka większych cząstek znów łączy się ze sobą, dając w efekcie jeszcze większą itd. W wyniku takiego procesu powstawać mogą struktury przestrzenne przypominające gąbkę Menger'a. W literaturze można znaleźć bardzo wiele prac (2-8), w



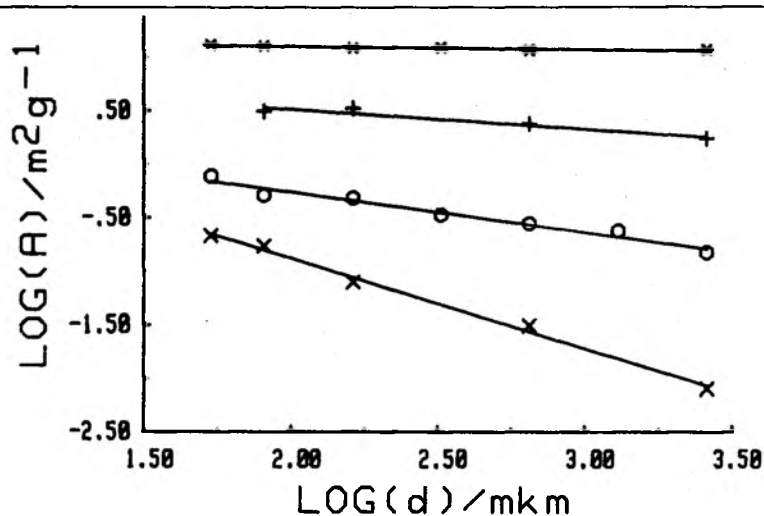
Rys. 4. Powierzchnia euklidesowa ograniczona krzywą fraktalną. Po prawej stronie rysunku generator fraktalu

Fig. 4. Euclidean surface bounded by a fractal line. The generator of the fractal is shown in the right part of the figure



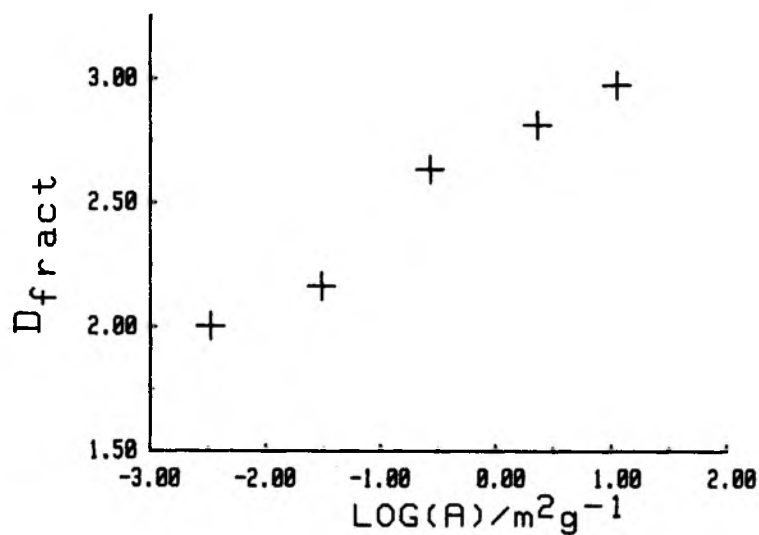
Rys. 5. Krzywa von Kocha ($D=1,785\dots$) która, może symulować przekrój prostopadły do powierzchni silnie porowatego ciała stałego. Konstrukcja zakończona po 5 krokach

Fig. 5. Von Koch curve ($D=1.785\dots$) which may simulate the cross section perpendicular to the surface of a porous solid body. The construction is finished after 5 steps



Rys. 6. Zależność logarytmu powierzchni właściwej od logarytmu średnicy ziarna dla kilku różnych skał węglanowych. Dane zaczerpnięte z pracy Love'a i Whittakera (9)

Fig. 6. The dependence of the logarithm of specific surface area on the logarithm of the particle diameter for a number of different carbonate rocks. Data from the work of Love and Whittaker (9)



Rys. 7. Zależność wymiaru fraktalnego powierzchni kilku skał węglanowych (te same próbki co na rysunku 6) od powierzchni właściwej dla ziaren o średnicy 0,65 mm. Lewy dolny punkt - wartość dla kuli.

Fig. 7. The dependence of the surface fractal dimension on specific surface area for samples of carbonate rocks from fig. 6 - particle diameter 0.65 mm. Lower left point - value calculated for a sphere

których przeanalizowano dostępne dane o układach rozdrobionych z punktu widzenia ich podobieństwa do struktur fraktalnych. Na podstawie analizy cytowanych prac można wysnuć wniosek, że zachowanie "fraktalopodobne" jest dla układów rozdrobionych raczej regułą niż wyjątkiem.

Jak wspomniano w poprzednim paragrafie, zawartość zbioru fraktalnego, mierzona w jednostkach takich, w jakich mierzy się zawartość zbiorów euklidesowych (długość, powierzchnia, objętość) wynosi zero lub nieskończoność, w zależności od tego czy wymiar fraktalny zbioru jest większy czy mniejszy od wymiaru inicjatora. Jeśli jednak konstrukcję fraktalu zatrzymamy po skończonej liczbie kroków, to otrzymujemy obiekt euklidesowy (łamaną, powierzchnię, bryłę), którego zawartość ma wartość skończoną (jest to tak zwana częściowa zawartość fraktalna). Przyjmijmy za jednostkę długości średnicę inicjatora, a za jednostkę zawartości zbioru zawartość inicjatora (jego długość, powierzchnię lub objętość, w zależności od wymiaru topologicznego d inicjatora). Na każdym kroku konstrukcji fraktalu długość generatora ulega f -krotnemu zmniejszeniu, po N krokach wynosić więc będzie :

$$L_N = (1/f)^N, \quad (5)$$

natomiast częściowa zawartość fraktalna po N krokach będzie wynosić:

$$C_N = (k/f^d)^N. \quad (6)$$

Dla układów rzeczywistych nie jest zwykle możliwe wyznaczenie liczby kroków wykonanych przy budowie struktury fraktalnej. Jeśli jednak założymy, że powierzchnia wykazuje nierówności o różnych możliwych wymiarach począwszy od średnicy ziarna, a skończywszy na przykład na liniowym wymiarze tworzących ziarno molekuł, to liczbę N można wyrazić poprzez f , korzystając ze wzoru (5) i zakładając, że $L = (r/R)$, gdzie R to wymiar liniowy ziarna (promień), a r to wymiar liniowy najmniejszych nierówności powierzchni. Wstawiając tak obliczone N do wzoru (6) i korzystając ze wzoru (4) otrzymujemy:

$$C = L^{d-D} = (r/R)^{d-D}, \quad (7)$$

gdzie C to zawartość pojedynczego ziarna o budowie fraktalnej, przy czym C będzie to objętość, jeśli traktujemy ziarno jako fraktal objętościowy (w tym przypadku $d=3$), lub powierzchnia, jeśli traktujemy ziarno jako fraktal powierzchniowy (w tym przypadku $d=2$). Wartość r można co prawda oszacować (na przykład z analizy obrazów mikroskopowych ziaren), ale zwykle zadowalamy się założeniem, że jest ona stała dla rozpatrywanego materiału i sposobu rozdrabniania i piszemy wzór (7) w postaci:

$$C = K \cdot R^{D-d}, \quad (8)$$

gdzie K to pewna stała, charakterystyczna dla danego materiału i sposobu rozdrabniania.

Powierzchnia kuli o promieniu R wynosi $4\pi R^2$, natomiast powierzchnia inicjatora jest proporcjonalna do R^2 (C we wzorze (8) wyrażone jest jako wielokrotność zawartości inicjatora), więc współczynnik kulistości ziarna (stosunek powierzchni rzeczywistej ziarna do powierzchni kuli o tej samej średnicy) jest wprost proporcjonalny do wielkości C ze wzoru (8). Dla ziaren, które mają własność fraktalu powierzchniowego, ale nie są fraktalem objętościowym $2 \leq D < 3$ ($D=2$ odpowiada powierzchni euklidesowej) i $d=2$. Jeśli dysponujemy kilkoma frakcjami danego materiału o różnym uziarnieniu i mamy możliwość wyznaczenia współczynnika kulistości ziaren W , to można sprawdzić, czy powierzchnia ziarna ma charakter fraktalu czy nie (jeśli nie, to W powinno być niezależne od R), a jeśli stwierdzimy zależność W od R , to kreśląc zależność $\log(W)$ od $\log(R)$, możemy wyznaczyć D . Własności układów rozdrobnionych odnosimy zwykle nie do jednego ziarna, a do jednostkowej masy ziaren (np. do 1 g). Dla ziaren, które są fraktalem powierzchniowym o wymiarze fraktalnym D , ale nie objętościowym (wymiar fraktalny objętości równy wymiarowi topologicznemu), ilość ziaren zawartych w jednostce masy jest proporcjonalna do R^{-3} . Powierzchnia właściwa proszku będzie więc wprost proporcjonalna do promienia tworzących go ziaren, podniesionego do potęgi $D-3$:

$$A \approx n \approx R^{D-3}, \quad (9)$$

gdzie A to powierzchnia właściwa wyrażona w m^2/g a n w molach adsorbentu na gram. Wykonując wykres $\log(A)$ od $\log(R)$ powinno się otrzymać prostą o nachyleniu -1 , jeśli powierzchnia ziaren nie ma charakteru fraktalnego (wówczas $D=2$) lub prostą o nachyleniu $D-3$ (pomiędzy -1 a 0) dla powierzchni fraktalnych. Przykładowe wykresy takich zależności dla kilku różnych skał węglanowych (główne składniki: wapienie i dolomity) przedstawiono na rysunku 6. Jak widać, obserwuje się różne wartości D , od bliskiej 2 do bliskiej 3, dla wszystkich jednak przypadków zależność wyrażona wzorem (9) jest spełniona. Można równocześnie zauważyć, że wyższym wartościom D odpowiadają wyższe wartości powierzchni właściwej (rys. 7) - jest to zrozumiałe, jeśli porówna się dwa fraktale o podobnej budowie, ale różnym D , np. krzywe von Kocha z rys. 1f i 5. Oczywiście tak wyznaczony wymiar fraktalny D obowiązuje jedynie dla zakresu nierówności powierzchni $R_{\min} < R < R_{\max}$, gdzie R_{\min} i R_{\max} to promienie najmniejszych i największych ziaren użytych w pomiarach powierzchni właściwej proszku. Jeśli ziarno jest fraktalem objętościowym (wykazuje porowatość o charakterze fraktalnym), to jego masa (w odniesieniu do masy inicjatora fraktalu) zmienia się wraz z promieniem jak R^{D-3} . Ponieważ dla takich ziaren $D < 3$, to gęstość pojedynczego ziarna wzrasta wraz ze wzrostem rozdrobnienia proszku - jest to zrozumiałe, ponieważ peknięcie ziaren w trakcie mielenia będzie zachodziło głównie wzdłuż porów, uwalniając przede wszystkim pustą przestrzeń wewnętrzną. Dla ziaren, które są zarówno fraktalem objętościowym jak i powierzchniowym, wzór (9) należy zmodyfikować do postaci:

$$A \approx R^{D_f - D_m}, \quad (10)$$

gdzie D_r - to wymiar fraktalny fraktalu powierzchniowego, a D_m - wymiar fraktalny fraktalu objętościowego. Wzór (10) obowiązuje oczywiście dla przypadku, gdy A wyrażamy w m^2/g - gdybyśmy odnieśli A do jednostki objętości proszku, to również dla fraktalu powierzchniowego obowiązuje wzór (9).

Najczęściej stosowaną, a równocześnie najdokładniejszą metodą wyznaczania powierzchni właściwej proszków jest metoda polegająca na pomiarze ilości gazu zaadsorbowanego na powierzchni w warunkach, w których można oczekiwać, że cała powierzchnia pokryta jest monowarstwą zaadsorbowanych cząsteczek gazu. Od dawna wiadomo, że wielkość wyznaczonej tą metodą powierzchni właściwej zależy od powierzchni przekroju cząsteczki użytego gazu. Matematyczną postać tej zależności można otrzymać wykorzystując ponownie wzór (7). Jeśli za liniowy wymiar najmniejszych nierówności powierzchni przyjmujemy promień cząsteczki (nierówności mniejsze nie będą odgrywały żadnej roli), to dla stałego R (ilość ziaren na 1 gram proszku jest stała dla stałego R) otrzymamy:

$$n = K \cdot \sigma^{-D/2}, \quad (11)$$

gdzie n to ilość moli adsorbentu na 1 gram adsorbentu, σ to przekrój cząsteczki, a K stała proporcjonalności. Stała ta jest charakterystyczna dla danego adsorbentu. Dla powierzchni właściwej otrzymujemy wzór:

$$A = A_v \cdot K \cdot \sigma^{(2-D)/2}, \quad (12)$$

gdzie A_v to liczba Avogadro. Wzór ten sprawdzono dla bardzo wielu adsorbentów (2, 3, 4) i stwierdzono doskonałą zgodność otrzymanych wyników z teorią, w szerokim zakresie wielkości ziaren (od mikronowych do milimetrowych). Stosując polimery o różnym ciężarze cząsteczkowym (4) sprawdzono, że wzór stosuje się również w szerokim zakresie promienia cząsteczki adsorbentu. Jak wynika ze wzoru (12), dla $D > 2$ zmierzona powierzchnia właściwa zależy od powierzchni przekroju cząsteczki. Jeśli więc wymiar fraktalny powierzchni adsorbentu różny jest od 2, to przyjęcie w obliczeniach stopnia pokrycia powierzchni substancją zaadsorbowaną wartości powierzchni właściwej otrzymanej z pomiarów adsorpcji np. azotu może prowadzić do poważnych błędów, gdy przekrój cząsteczki zaadsorbowanej różni się od przekroju cząsteczki użytej do wyznaczenia powierzchni właściwej (np. azotu). Dla większości próbek opisanych w literaturze znaleziono $2 < D < 3$. $D=2$ znaleziono dla niewielu adsorbentów, w tym dla grafitu, co jest zrozumiałe, gdyż materiał ten ma strukturę warstwową i w trakcie rozdrabniania odsłania duże płaszczyzny gładkie na poziomie molekularnym. Materiały porowate charakteryzują się oczywiście wartością D bliską 3.

Przedstawione powyżej zależności matematyczne sformułowane zostały pod kątem opisu procesu rozdrabniania, ale w znacznej mierze dotyczą one również procesu aglomeracji. Dla wielu rodzajów aglomeratów (8) znaleziono wymiar fraktalny $1 < D < 3$, można więc i w tym przypadku zastosować do ich opisu zaprezentowany powyżej aparat matematyczny.

4. PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono podstawy geometrii fraktalnej nowego działu matematyki, który dostarcza modeli matematycznych do opisu obiektów wykazujących znaczne nieregularności geometryczne i może znaleźć zastosowanie w teorii procesów przeróbki kopalin. Wszystkie przedstawione przykłady prezentowały tzw. fraktale deterministyczne, to znaczy fraktale, dla których można podać dokładny algorytm ich konstrukcji. W opisie bardziej złożonych układów stosuje się zwykle tak zwane fraktale probabilistyczne - w tym przypadku dobudowywanie kolejnych elementów fraktalu następuje w sposób losowy. Do fraktali takich stosują się te same wzory co do fraktali deterministycznych, ale w sensie statystycznym, tzn. z pewnym określonym prawdopodobieństwem i wyłącznie w odniesieniu do dostatecznie licznych zbiorów elementów. Jak już powyżej wspomniano, "prawdziwy" fraktal otrzymuje się wtedy, gdy proces budowy fraktalu prowadzi się nieskończenie długo. W przypadku obiektów rzeczywistych taki proces musi zaczynać i kończyć się na określonym etapie. W związku z tym występuje zawsze tak zwane górne i dolne ograniczenie, a badany system wykazuje zachowanie fraktalne w pewnych określonych granicach. Zagadnienie to omówione zostało szerzej w pracy Pfeifera (6). Należy tu podkreślić, że obiekty o strukturze fraktali występują powszechnie w przyrodzie - jako typowy przykład może tu służyć... kalafior. Również takie obiekty, jak chmury, płatki śniegu, gałęzie drzew mają strukturę fraktalu, stąd bardzo szerokie zastosowanie teorii fraktali do opisu tego typu obiektów.

5. LITERATURA

1. Mandelbrot, B.B., *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
2. Avnir, D., *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, J. Wiley, New York, 1989.
3. Pfeifer, P., Avnir, D., *J. Chem. Phys.*, 79, 3558 (1983)
4. Avnir, D., Farin, D., Pfeifer, P., *J. Chem. Phys.*, 79, 3566 (1983)
5. Avnir, D., Farin, D., Pfeifer, P., *J. Coll. Int. Sci.*, 103, 112 (1985)
6. Pfeifer, P., *Appl. Surf. Sci.*, 18, 146 (1984)
7. Neymark, A.V., *Zhurnal Fiz. Khimi.*, 64, 2593 (1990)
8. Quing Jing, Logan, B.E., *Environmental Sci. Technol.*, 25, 2031 (1991)
9. Love, K.S., Whittaker, C.W., *Agr. Food Chem.*, 2, 1268 (1954)

Nowak P., 1992. Fractal theory - a new method of the description of irregular objects, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25; 13 - 24 (Polish text).

Fractals are the objects which show irregularities at any magnification and may not be described by Euclidean geometry. In the article the theory of fractals is shortly reviewed and the possibilities of using fractals in the description of mineral processing is presented on the basis of examples from the literature.

*Krzysztof TUREK **
*Władysław PILCH ***
*Karol NOWAKOWSKI ***

MAGNESY STAŁE NOWEJ GENERACJI JAKO ŹRÓDŁO POLA MAGNETYCZNEGO W SEPARATORACH MAGNETYCZNYCH

Wczesna historia separacji magnetycznej jest ściśle związana z magnesami trwałymi. Niskie parametry ówczesnych magnesów ograniczały ich zastosowanie jedynie do silnie magnetycznych materiałów. Źródłem silnego pola magnetycznego w separatorach stały się zużywające ogromne ilości energii elektromagnesy. Wraz z rozwojem magnesów nowej generacji, opartych na stopach ziem rzadkich z metalami przejściowymi, pojawiła się możliwość uzyskiwania silnych pól magnetycznych za pomocą magnesów stałych. Układy nieruchomych, supersilnych magnesów służą w separatorze do oddzielania ziaren słabomagnetycznych od niemagnetycznych. Wirujące magnesy wytwarzają zmienne pole magnetyczne, w którym można oddzielać ziarna przewodzące od nieprzewodzących. W artykule omówiono separatory zarówno ze stałym, jak i zmiennym polem magnetycznym, generowanym przez magnesy nowej generacji. Zreferowano również stan technologii wytwarzania tych magnesów w Polsce.

WSTĘP

Złoża surowców łatwo dostępnych, tanich w eksploatacji, o wysokich zawartościach składników użytecznych, zwłaszcza metali, zmniejsza się. W konsekwencji staje się koniecznością wydobywanie surowców coraz uboższych. Równocześnie rozwijają się metody wykorzystania surowców wtórnych jako źródła różnych metali i innych użytecznych składników. W ostatnich latach powstały nowe technologie przeróbki surowców wtórnych, w których wykorzystuje się, w pewnym zakresie, znane z technologii surowców metody separacji: grawitacyjne, magnetyczne, elektryczne, flotacyjne i inne. Jednak klasyczne metody separacji są niewystarczające do bezpośrednich zastosowań do surowców, takich jak złomy metali nieżelaznych (przeróbka kabli, złomy elektro-elektroniczne). W związku z tym rozwinęły się nowe technologie niekonwencjonalne. Powstały nowe generacje urządzeń, nie stosowane dotychczas w klasycznych procesach przerobczych, np. maszyny granulujące wszelkiego rodzaju złomy i umożliwiające tym samym ich przerób, czy też separatory z cieczą magnetyczną, rozdzielające składniki niemagnetyczne o różnej gęstości. Osobną grupę niekonwencjonalnych urządzeń

* Zakład Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

** Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

stanowią separatory, w których pole magnetyczne generowane jest supersilnymi magnesami typu Nd-Fe-B.

W praktyce przemysłowej znalazły zastosowanie dwie grupy separatorów: nisko- i wysokogradentowe. Do pierwszej grupy zaliczają się separatory, których indukcja na powierzchni nie przekracza 0,2 T, a więc klasyczne separatory bębnowe do separacji na mokro i na sucho. Ponadto grupa ta obejmuje separatory z wirującym układem magnesów oraz separatory, w których pole magnetyczne jest wytwarzane prądem przemiennym. Za pośrednictwem separatorów niskogradentowych można wydzielać z mineralnych surowców wtórnych i odpadowych składniki ferromagnetyczne o bardzo szerokim zakresie ziarnistości, praktycznie od wielkości mikronowych do frakcji gruboziarnistych. Do drugiej grupy zaliczane są następujące typy separatorów: separatory indukcyjne, separatory poligradentowe, separatory nadprzewodnikowe i separatory o konstrukcji specjalnej. Indukcja magnetyczna tych separatorów waha się w granicach od 0,5 do 2 T, a w separatorach nadprzewodnikowych do 5 T.

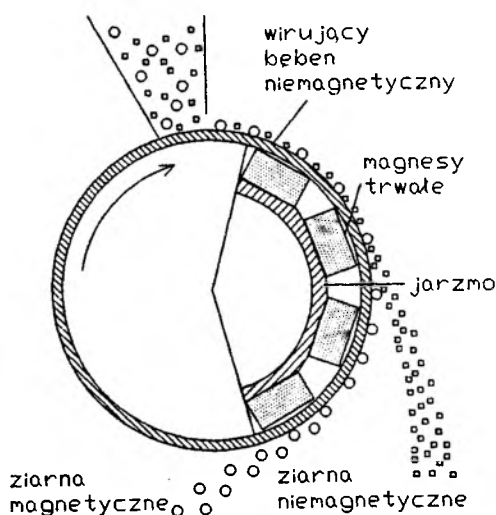
Jak już wspomniano wyżej, nowymi typami separatorów są separatory, w których pole magnetyczne wytwarzane jest za pomocą supersilnych magnesów stałych. W artykule zostaną omówione dwa typy separatorów z tej grupy: separatory z otwartym polem magnetycznym do separacji gruboziarnistych granulowanych złomów magnetycznych oraz separatory z wirującym multipolowym układem magnesów stałych do separacji złomów metali niemagnetycznych. Zreferowany również zostanie stan wytwarzania magnesów nowej generacji w Polsce.

SEPARATORY OPARTE NA MAGNESACH NOWEJ GENERACJI

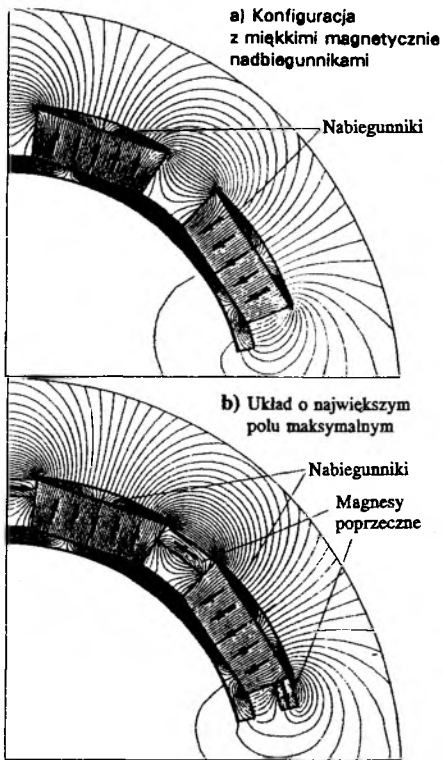
Nowe możliwości w dziedzinie separacji stwarzają supersilne magnesy stałe typu Sm-Co i Nd-Fe-B. Wysokogradentowe separatory skonstruowane w oparciu o te magnesy mogą mieć istotne znaczenie nie tylko w procesach separacji surowców mineralnych, lecz również, co jest bardzo istotne, w procesach przeróbki surowców, a zwłaszcza złomów metali nieżelaznych.

Separatory ze stałym polem magnetycznym.

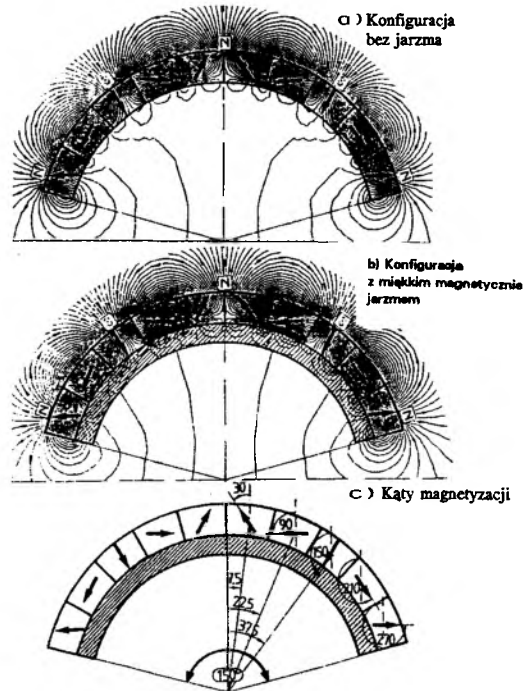
Przykładowy układ wykorzystujący magnesy trwałe do separacji na sucho przedstawiony jest na rys. 1. Mieszanina cząstek magnetycznych i niemagnetycznych podawana jest na pobocznicy obracającego się bębna, wykonanego z niemagnetycznego materiału. Wewnątrz bębna, możliwie blisko strumienia cząstek, znajduje się w stałym położeniu układ magnesów, który wytwarza pole magnetyczne na zewnątrz bębna w obszarze mijającego go strumienia. Rozkład indukcji B tego pola zobrazowano na rys. 2a.



Rys. 1. Schemat separatora magnetycznego z magnesami stałymi do separacji na sucho



Rys. 2. Konfiguracje pól magnetycznych w separatorach z magnesami trwałymi



Rys. 3. Rozkład magnetyzacji i konfiguracji pól w separatorach o kierunku magnetyzacji zmieniającym się od bieguna do bieguna

Cząstki magnetyczne są przyciągane do bębna i transportowane pod bęben, gdzie są odbierane. Niemagnetyczne cząstki są odrzucane jak w rzucie poziomym w przeciwną stronę.

Siła magnetyczna działająca na dającą się magnesować cząstkę wyraża się wzorem:

$$F = \frac{1}{2} V \chi \nabla(B^2) \quad (1)$$

gdzie χ jest podatnością magnetyczną cząstki, a V jej objętością. Wzór powyższy dotyczy słabych magnetycznie cząstek z liniową zależnością magnetyzacji M od H i również odnosi się, z pewnymi ograniczeniami (czynnik odmagnesowania, nasycenie), do silniejszych magnetycznie cząstek.

Aby uzyskać duże siły, czynnik $\nabla(B^2)$ lub $B \nabla B$ powinien zostać zoptymalizowany w pobliżu powierzchni bębna. Do skutecznej separacji wymagana jest więc duża gęstość strumienia i duży gradient. Jednakże, jeżeli będziemy chcieli wytworzyć silny gradient na powierzchni bębna, wówczas strumień będzie gwałtownie malał w kierunku radialnym. Aby uzyskać duże siły w zewnętrznym obszarze objętości roboczej, należy starannie dostosować gradient do konkretnych zastosowań (rozmiaru ziaren, szybkości przesuwu, szerokości szczeliny, itd.).

Cząstki przyciągnięte do powierzchni bębna powinny na niej pozostawać podczas transportu do miejsca rozładowania. Dlatego gradienty pola równoległe do drogi cząsteczki (zmiany pola wywołujące siły poprzeczne) powinny być zminimalizowane. Takie siły zatrzymują cząstki w obszarze względnie wyższego pola i powodują powstawanie zatorów oraz utratę cząstek magnetycznych.

Z drugiej strony wielokrotna zmiana biegunów wzdłuż drogi cząstek jest korzystna. Magnetyczne cząstki obracają się ze zmianą polaryzacji i niemagnetyczne cząstki, które mogły być uwięzione w zatorze cząstek magnetycznych, mogą być uwolnione. Prowadzi to do czystszej produktu wyjściowego i lepszej selektywności.

Wymagania dotyczące idealnego separatora magnetycznego można podsumować następująco:

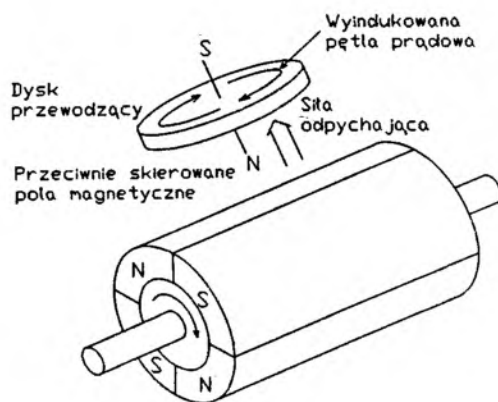
1. Duża gęstość strumienia na powierzchni bębna.
2. Silny gradient pola stosowny do wymagań konkretnego zastosowania.
3. Dużo zmian biegunów.
4. Minimalne poprzeczne zmiany pola na powierzchni bębna.

Wymagania te są do pewnego stopnia wzajemnie sprzeczne, zwłaszcza w systemie konwencjonalnym, przedstawionym na rys.1.

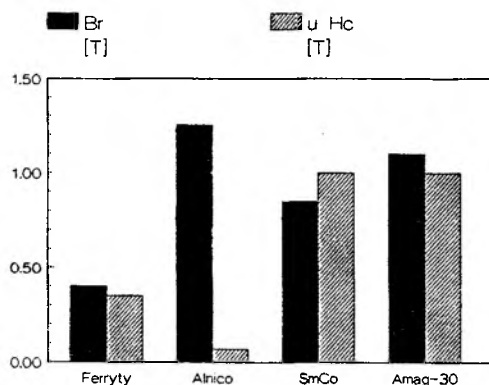
W celu zwiększenia lokalnie indukcji na powierzchni bębna pomiędzy bieguny wprowadza się magnesy poprzeczne (rys.2b). Magnesy te redukują strumień rozproszony i w efekcie w pobliżu krawędzi biegunów pojawia się szereg silnych maksimów indukcji. Maksimom tym towarzyszy niekorzystny, silny gradient poprzeczny pola.

W najnowszych rozwiązaniach gradient poprzeczny eliminowany jest poprzez stosowanie układów multipolowym o kierunku magnetyzacji zmieniającym się od bieguna do bieguna tak jak, pokazano to na rys. 3.

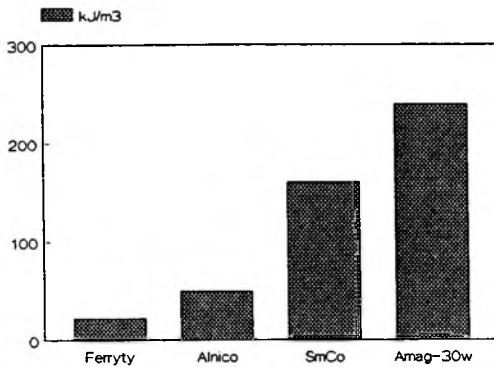
W innym rozwiązaniu aktywna część separatora jest walcem składającym się z dysków stałych magnesów Sm-Co lub Nd-Fe-B ułożonych na przemian z dyskami stalowymi. W dyskach



Rys. 4. Schemat działania separatora z wirującym układem magnesów

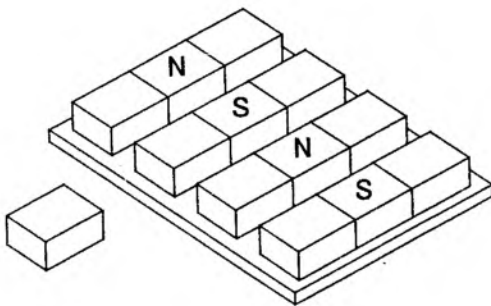


Rys. 5. Remanencja B_r i koercja H_c magnesów produkowanych w Polsce



Rys. 6. Porównanie iloczynów energetycznych $(BH)_{max}$ magnesów produkowanych w Polsce.

W jego zasięgu przewodnik indukowane będą prądy wirowe wytwarzające pole magnetyczne o kierunku przeciwnym do kierunku pola źródłowego. W konsekwencji na przewodnik będzie działała siła odpychająca.



Rys. 7. Płaski układ multipolowy

do jego masy m , przewodnictwa σ i czynnika geometrycznego s , a odwrotnie proporcjonalna do gęstości

$$F \sim m \frac{\sigma}{\rho} s \quad (2)$$

Z równania (2) wynika, że wielkością charakteryzującą skuteczność separacji jest iloraz σ/ρ . Siła odpychająca będzie tym większa, im lepsze jest przewodnictwo i mniejsza gęstość. W tab. 1. zestawiono wielkości tego ilorazu dla niektórych metali.

Oddziaływanie wirującego pola magnetycznego z wyindukowanymi w przewodniku pętli prądowych zależęć będzie od kształtu tych pętli, a więc i od kształtu przewodnika. Efekt ten

stalowych następuje koncentracja strumienia magnetycznego generowanego przez magnesy, dzięki czemu indukcja magnetyczna na ich pobocznicę osiąga duże wartości.

Separatory magnetyczne ze zmiennym polem magnetycznym generowanym przez wirujące układy magnesów stałych

W technologii przeróbki złomów, a zwłaszcza złomów metali nieżelaznych, znalazły zastosowanie różne separatory magnetyczne, w których wykorzystuje się oddziaływanie pól magnetycznych generowanych w pobliżu powierzchni bębna separatora. W szczególności, jeżeli będzie to szybko zmienne pole, wówczas w znajdującym się w jego zasięgu przewodnik indukowane będą prądy wirowe wytwarzające pole magnetyczne o kierunku przeciwnym do kierunku pola źródłowego. W konsekwencji na przewodnik będzie działała siła odpychająca. Zmienne pole magnetyczne można więc wykorzystać do separacji składników przewodzących od nieprzewodzących.

Zmienne pole magnetyczne można wytworzyć za pośrednictwem prądu przemiennego lub wirujących układów multipolowych magnesów trwałych. Urządzenia, w których pole generowane jest prądem przemiennym, noszą nazwę separatorów liniowych. W niniejszej pracy zajmiemy się bliżej tą drugą grupą separatorów.

Na rys. 4 przedstawiono schematycznie zasadę działania separatora z wirującym polem magnetycznym. Siła odpychająca F działająca na przewodnik jest proporcjonalna

Tab. 1. Wartości stosunku przewodnictwa do gęstości dla różnych metali

Metal	σ/ρ
Aluminium	14,0
Magnez	12,9
Miedź	6,7
Srebro	6,0
Cynk	2,4
Złoto	2,2
Mosiądz	1,7
Cyna	1,2
Ołów	0,4

opisany jest we wzorze (2) czynnikiem kształtu s .

W KIERUNKU SEPARATORÓW NOWEJ GENERACJI. W POLSCE

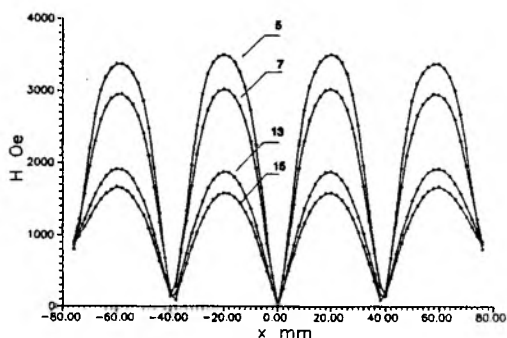
Rosnące zainteresowanie przemysłu efektywnym separowaniem surowców wtórnych ze złomów oraz uruchomienie przez firmę AMAG Sp. z o.o. w Krakowie produkcji spiekanych magnesów Nd-Fe-B rokuje nadzieję na rychle powstanie separatorów nowej generacji w Polsce.

Materiał uważany jest za magnes trwały, jeżeli po namagnesowaniu, czyli poddaniu go działaniu wystarczająco silnego pola magnetycznego, zachowuje znaczną część swojego magnetyzmu charakte-

ryzowanego parametrem B_r (remanencja) oraz, gdy do jego całkowitego odnamagnesowania potrzebne jest duże pole H_c (koercja). Maksymalne wielkości tych parametrów uzyskuje się w przypadku magnesów anizotropowych, tzn. takich, które najlepiej magnesują się w jednym wyróżnianym w procesie produkcji kierunku. Na rys. 5 zestawiono wartości remanencji i koercji

dla różnych typów magnesów produkowanych w Polsce.

W zastosowaniach magnesów trwałych wykorzystywana jest energia (E) wytwarzanego przez nie pola magnetycznego. Zamiast maksymalnej energii, możliwej do uzyskania z jednostki objętości magnesu, w charakterystykach magnesów podawana jest wielkość dwukrotnie większa, tzw. iloczyn energetyczny $(BH)_{max}$. Jest on tym większy, im większa jest remanencja i koercja magnesu. Jak wynika z rys. 6, największy iloczyn energetyczny ze wszystkich typów magnesów produkowanych w Polsce posiadają magnesy neodymowe AMAG. Biorąc pod uwagę fakt, że efektywność separacji jest z grubsza proporcjonalna do



Rys. 8. Zmiany modułu składowej pola H prostopadłej do powierzchni biegunów wzdłuż układu multipolowego, zmierzone w różnych odległościach od płaszczyzny biegunów

$(BH)_{max}$, magnesy te najlepiej nadają się do tego celu. Warto nadmienić, że drugie co do wartości iloczynu energetycznego magnesy Sm-Co są znacznie droższe od magnesów neodymowych.

W firmie AMAG przebadano serię układów multipolowych magnesów Nd-Fe-B pod kątem ich zastosowań do budowy separatorów magnetycznych. W ramach tych prac zmierzono konfiguracje pól magnetycznych dla układów takich, jak przedstawiono na rys.7 w funkcji wymiarów biegunów i odległości między nimi. Celem tych pomiarów było ustalenie jak zmienia się gradient i indukcja w funkcji wymiarów biegunów i odległości między biegunami. Przykładowe

zmiany pola wzdłuż układu przedstawiono na rys.8.

Z przeprowadzonych wstępnych prób separacji wybranych próbek złomów wynika, że za pomocą odpowiedniego zestawu neodymowych magnesów stałych można skutecznie wydzielać frakcje słabomagnetyczne. Wyniki są bardzo obiecujące i zachęcają do dalszych badań w tym zakresie.

Według wstępnego rozeznania istnieje możliwość zaprojektowania i zbudowania separatora magnetycznego bębnowego do separacji składników o właściwościach słabomagnetycznych. Przeprowadzone pomiary rozkładów pól magnetycznych, jak również rozwijane oprogramowanie do numerycznego obliczania rozkładów pól magnetycznych, pozwolą w znacznym stopniu zoptymalizować projektowany obiekt.

LITERATURA

1. M. Marinescu, N. Marinescu i K.H.Unkelbach, *Proc. IX Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Bad Soden, 1987, str. 163.*

K. Turek, W. Pilch, and K. Nowakowski, 1992, Permanent Magnets of New Generation as a Source of Magnetic Field in Magnetic Separators, *Physicochemical Problems of Mineral Processing, 25, 25-32 (Polish text)*

The early history of magnetic separation is closely related to permanent magnets. Low parameters of the magnets confined their applications only to strongly magnetic materials. High intensity magnetic fields in separators were produced by power hungry electromagnets. Together with the impressive development of permanent magnets of new generation, based on rare earth-intermetallic alloys, there appeared a possibility of producing strong magnetic fields with these magnets. Whereas arrangements of static high energy magnets are used in separators to capture weakly magnetic particles, rotating magnets produce alternating field which can be used to remove metals from highly resistive wastes. In the paper separators both with steady and alternating magnetic field generated by the magnets of the new generation are discussed. The state-of-art in the technology of manufacturing of these magnets in Poland is also reported.

Ewa MAŁYSA*

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA*

Stanisław SIEKIERKA**

FLOTACJA MUŁÓW WĘGLOWYCH Z KOPALNI HALEMBA

Przedstawiono wyniki badań flotowalności mułów węglowych będących nadawą na zagęszczacz Dorra z kopalni "Halemba". Muły te zalicza się do łatwo wzbogacalnych i wprowadzenie procesu flotacji w skali przemysłowej pozwoli uzyskać koncentrat wysokiej jakości. Badania flotacyjne wykonywano stosując olej napędowy jako zbieracz i różne odczynniki pianotwórcze: olej sosnowy, alkohole ciężkie, flotanol i oktanol. Spośród przebadanych spieniaczy najgorsze wyniki flotacji uzyskano dla oleju sosnowego, natomiast dla pozostałych spieniaczy efekty wzbogacania są zbliżone. Zbadano także wpływ gęstości zawiesiny mułu węglowego na wyniki flotacji. Z badań tych wynika, że można stosować szeroki przedział zagęszczania zawiesiny flotacyjnej od 60 do 150kg/m.

WPROWADZENIE

W przemyśle rośnie liczba zakładów przeróbczych, które wprowadzają wzbogacanie flotacyjne mułu węglowego [Sablik, 1989]. Chodzi tu głównie o wzbogacanie mułu węgla koksowych, jak również coraz częściej mułu węgla energetycznych. Za wprowadzeniem flotacji do wzbogacania mułu węgla energetycznych przemawia fakt zamykania obiegów wodno-mułowych zakładów przeróbczych [Laskowski, Ryncarz, 1967]. Flotacja spełnia wtedy następujące zadania: wzbogaca najdrobniejsze ziarna węglowe, utrzymuje na odpowiednim poziomie zagęszczenie części stałych i pozwala zamykać obiegi wodno-mułowe. W procesie flotacji z produktem pianowym wyprowadza się 3/4 całej ilości mułu z obiegu wodno-mułowego. Węzeł flotacji w połączeniu z węzłami odwadniania odpadów flotacyjnych umożliwia zwracanie czystej wody do obiegu.

W związku z wprowadzaniem węzła flotacji w zakładzie przeróbki węgla z kopalni "Halemba" podjęto badania nad flotowalnością ich mułów. Kopalnia "Halemba" jest jedną z największych kopalń w polskim przemyśle górniczym, której roczne wydobycie kształtuje się na poziomie 4,2 mln Mg (netto). W eksploatowanym węglu występuje ponad 80 % węgla koksowego oraz 20 % węgla energetycznego. Kopalnia planuje ciągły wzrost wydobycia przy założeniu eksploatacji tylko węgla koksowego od roku 1996. Ze względu na ciągły wzrost wydobycia, rosnące wymagania jakościowe węgla handlowego przy równocześnie pogarszającej się charakterystyce popiołowo-ziarnowej urobku zachodziła konieczność wykonania gruntownej modernizacji zakładu przeróbczego, w tym budowy flotacji oraz

* Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH, Kraków

** Państwowa Agencja Węgla Kamiennego, Katowice

stacji odwadniania. W 1991 roku ukończono modernizację zakładu przerobczego w zakresie wzbogacania klasy ziarnowej powyżej 0,5 mm oraz przystąpiono do uruchamiania flotacji węgla. Obecnie zakład przerobczy jest przystosowany do przyjęcia całego urobku węglowego w ilości 2300 Mg/h brutto przy docelowym pełnym zakresie wzbogacania węgla. Pełne wzbogacanie urobku węglowego w osadzarkach gruboziarnistych i miałowych w zakładzie przerobczym spowoduje tworzenie się bardzo dużej ilości mułu, który dotychczas odwadniany był na filtrach tarczowych. Uruchomienie oddziału flotacji pozwoli na usprawnienie gospodarki wodno-mułowej, utrzymanie zamkniętego obiegu wodno-mułowego, co ma duże znaczenie dla ochrony środowiska, a także na uzyskanie koncentratów flotacyjnych o wysokiej jakości w planowanej ilości 250 tys. Mg/rok. Kopalnia z tego tytułu uzyska wzrost średniej ceny zbytu węgla, co w pełni uzasadnia celowość stosowania flotacji tych mułów.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był muł węgla z KWK "Halemba", pobrany z nadawy na zagęszczacz Dorra. Skład ziarnowy mułu kierowanego do flotacji, zawartość popiołu i siarki w poszczególnych klasach oraz wyliczone średnie zawartości popiołu dla dowolnie szerokiej klasy ziarnowej przedstawiono w tabeli 1. Średnie zawartości popiołu i siarki w nadawie wynosiły odpowiednio 17% i 0,64%.

Tabela 1

Analiza sitowa i chemiczna mułu węglowego z KWK "Halemba"

Sieve and chemical analyses of the coal slimes from Halemba Mine

klasa ziarnowa [mm]	wychód γ [%]	popiół A^a [%]	wychód kum. $\sum \gamma$ [%]	siarka, % S_t^a	popiół, % A_{sr}^a
+0,5	12,88	6,27	12,88	0,55	6,27
0,5-0,315	11,86	5,46	24,74	0,58	5,88
0,315-0,2	12,42	6,50	37,16	0,60	6,08
0,2-0,1	14,02	11,73	51,18	0,59	7,62
0,1-0,063	8,48	16,67	59,66	0,97	8,91
0,063-0,04	4,74	19,27	64,40	0,81	9,67
0,04-0,00	35,60	30,49	100,0	0,62	17,08
NADAWA	100,0	17,08		0,64	

Doświadczenia flotacyjne wykonywano w mechanicznej maszynie laboratoryjnej o pojemności komory 1,5 dm³. Prowadzono flotacje frakcjonowaną. Każde doświadczenie flotacyjne powtarzano dwukrotnie. We wszystkich doświadczeniach flotacyjnych jako

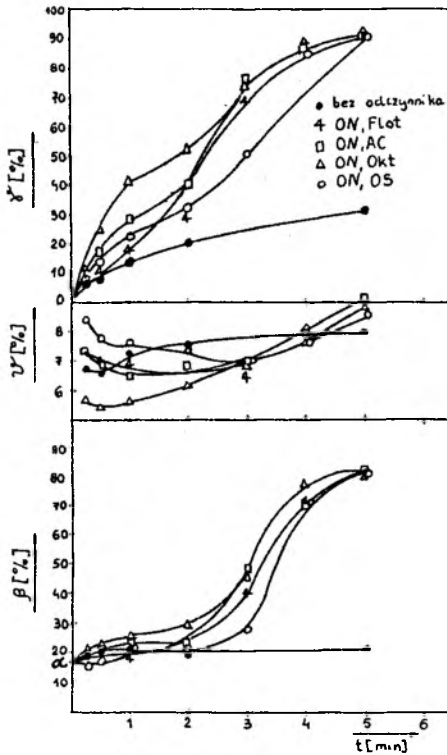
zbiieracza użyto oleju napędowego (ON), dodawanego w ilości 375g/Mg nadawy. Zastosowano natomiast różne odczynniki pianotwórcze, takie jak: olej sosnowy (OS), oktanol (Okt), alkohole ciężkie (AC) i flotanol (Flot) w ilościach do 150g/Mg nadawy. Odczynniki dozowano przed flotacją w ilości 150g/Mg ON i 50g/Mg spieniacza, następnie po drugiej i trzeciej minucie flotacji w ilościach odpowiednio 150g/Mg ON, 50g/Mg spieniacza i 75g/Mg ON, 50g/Mg spieniacza.

Zbadano także wpływ gęstości zawiesiny na jakość koncentratów i odpadów dla stałych dawek oleju napędowego (375g/Mg) i oktanolu (150g/Mg). Stosowano gęstości zawiesiny: 40, 60, 80, 100 i 150 kg/m³.

Wyniki zilustrowano graficznie na rysunkach 1-5. Przedstawiają one zależności wychodu (γ), zawartości popiołu w koncentraty (ϑ), zawartości popiołu w odpadach (β) od czasu flotacji (t) lub od gęstości zawiesiny (g).

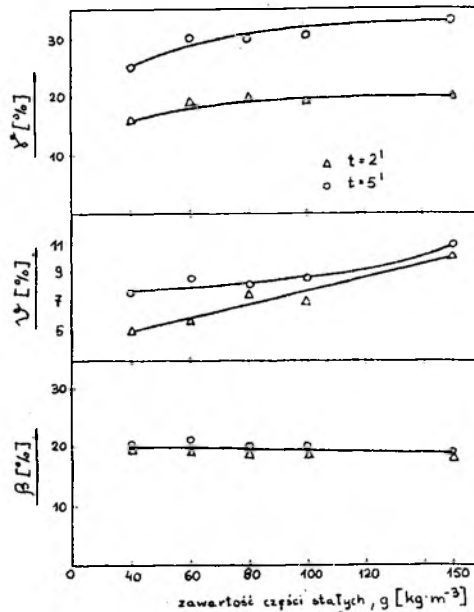
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki analizy sitowej (tab.1) wskazują na stosunkowo duży udział klasy powyżej



Rys.1. Kinetyka flotacji mułu węglowego o gęstości 80kg/m³ przy użyciu ON i badanych odczynników pianotwórczych

Fig.1 Flotation kinetics of the coal slime of density 80kg/m³ in a presence of ON and the frothers studied

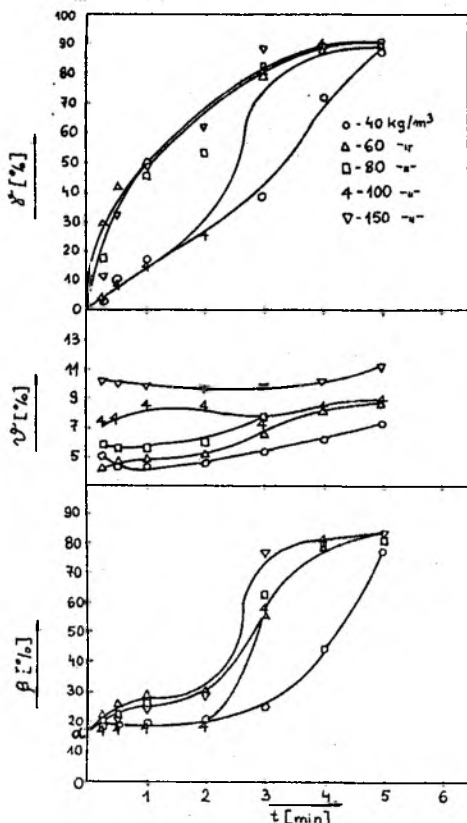


Rys.2. Zależność wychodu koncentratu (γ), zawartości popiołu w koncentracie (ϑ) i w odpadach (β) od gęstości zawiesiny, dla dwóch czasów flotacji. Flotacja mułu bez użycia odczynników flotacyjnych.

Fig.2 Dependences of the concentrate yield (γ), ash contents in concentrate (ϑ) and in tailings (β) on suspension density. Flotation of the slimes without the flotation reagents added

0,5mm, o wychodzie 13%, zawartości popiołu 6,3% i zawartości siarki całkowitej 0,55%. Natomiast wychód klasy poniżej 0,04mm wynosił 36% o zawartości popiołu 30%. Z otrzymanych wyników widać, że klasę powyżej 0,2mm o wychodzie 37% i zawartości popiołu 6% można by odsiać przed skierowaniem mułu do flotacji.

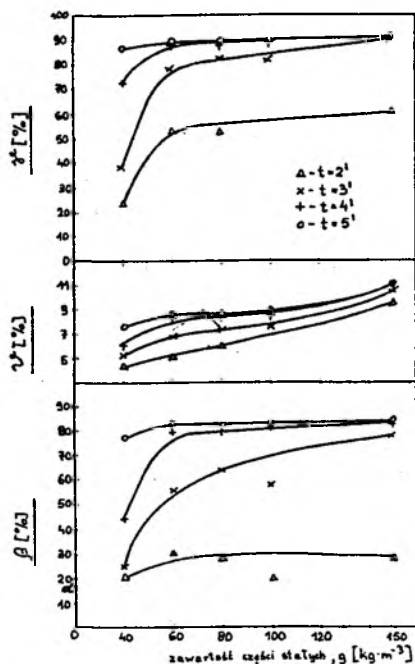
Węgiel kamienny z kopalni "Halemba" zalicza się do średniowęglonych i łatwo wzbogacalnych flotacyjnie [Małysa 1981]. Biorąc pod uwagę tę jego właściwość wykonano flotacje frakcjonowane bez użycia odczynników flotacyjnych (rys.1). Wychód



Rys.3. Kinetyka flotacji mułu przy użyciu oleju napędowego i oktanolu dla różnych gęstości zawiesiny

Fig.3. Flotation kinetics of the slime in a presence of diesel oil and octanol at various densities of the suspension

koncentratu w tym przypadku, po 5 minutach flotacji wynosił około 30%, przy jego zapopieleniu około 8%. Na rysunku 1 porównano także kinetyki flotacji mułu węglowego dla różnych odczynników pianotwórczych, przy stałej dawce zbieracza ON. Po 5 minutach flotacji otrzymano koncentraty o parametrach bardzo zbliżonych do siebie niezależnie od rodzaju użytego spieniacza. Wychody koncentratów wynosiły 89%. Zawartości popiołu w



Rys.4. Zależność wychodu koncentratu (γ), zawartości popiołu w koncentracie (θ) i w odpadach (β) od gęstości zawiesiny dla czterech czasów flotacji. Flotacja mułu przy użyciu oleju napędowego i oktanolu

Fig.4. Dependences of the concentrate yield (γ), ash contents in concentrate (θ) and in tailings (β) on suspension density for four flotation times. Flotation of the slimes in a presence of diesel oil and octanol.

odpadach także były podobne (od 81% do 83%). Jak z tego widać, po tym czasie flotacji rodzaj odczynnika spieniającego nie ma wpływu na wyniki wzbogacania. Natomiast dla niższych czasów flotacji (poniżej 5 minut) wyniki wzbogacania są różne dla różnych spieniaczy. Najlepsze ilościowo-jakościowe koncentraty otrzymuje się dla oktanolu (koncentraty o najwyższych wychodach i najniższych zawartościach popiołu), a najgorsze dla oleju sosnowego. Przykładowo po 1 minucie flotacji wychody i zawartości popiołu w koncentraty wynoszą odpowiednio dla oktanolu 42% i 5,5%, dla oleju sosnowego 32% i 7,4%. Od trzeciej minuty flotacji nie obserwuje się różnic w działaniu oktanolu, flotanolu i alkoholi ciężkich. Natomiast dla oleju sosnowego wyniki nadal są gorsze po tym czasie flotacji. Olej sosnowy posiada głównie właściwości pianotwórcze, natomiast pozostałe spieniacze (oktanol, flotanol i alkohole ciężkie) wykazują także właściwości zbierające i stąd obserwowane różnice w efektach flotacji [Małysa, 1981; Kotowski i in., 1979; Małysa i in., 1987].

Jak już wspomniano, węgiel z tej kopalni należy do łatwo wzbogacających się flotacyjnie, dlatego też zbadano zależność wpływu gęstości na wyniki flotacji bez użycia odczynników. Na rysunku 2 podano wyniki flotacji dla dwóch czasów: 2 i 5 minut. Jak widać z podanych zależności, dla gęstości od 60 do 150kg/m³, wychody koncentratów są zbliżone i wynoszą odpowiednio około 20% i 30% po 2 i 5 minutach flotacji. Natomiast zawartości popiołu w koncentracie są różne w zależności od czasu flotacji i od gęstości. Po 2 minutach procesu następuje wzrost zawartości popiołu w koncentracie ze

Tabela 2

Wyniki flotacji mułu węglowego z KWK "Halemba" za pomocą oleju napędowego i różnych spieniaczy

Results of flotation of the coal slimes from Halemba Mine in a presence of diesel oil and various frothers.

Rodzaj odczynnika	Produkt	Wychód γ [%]	Zawartość popiołu	Zawartość siarki	Wartość opałowa [kJ/kg]
olej napędowy	koncentrat	85,38	7,59	0,57	30128
+flotanol	odpady	14,62	71,86	0,95	
	nadawa	100,0	16,99	0,63	26604
olej napędowy	koncentrat	85,66	7,70	0,58	30110
+olej sosnowy	odpady	14,34	69,97	0,83	
	nadawa	100,0	16,63	0,62	26604
olej napędowy	koncentrat	87,28	8,13	0,59	29.896
+oktanol	odpady	12,72	77,92	0,93	
	nadawa	100,0	17,0	0,63	26604
olej napędowy	koncentrat	85,34	7,94	0,61	30061
+ AC	odpady	14,66	70,62	0,92	
	nadawa	100,0	17,13	0,66	26604

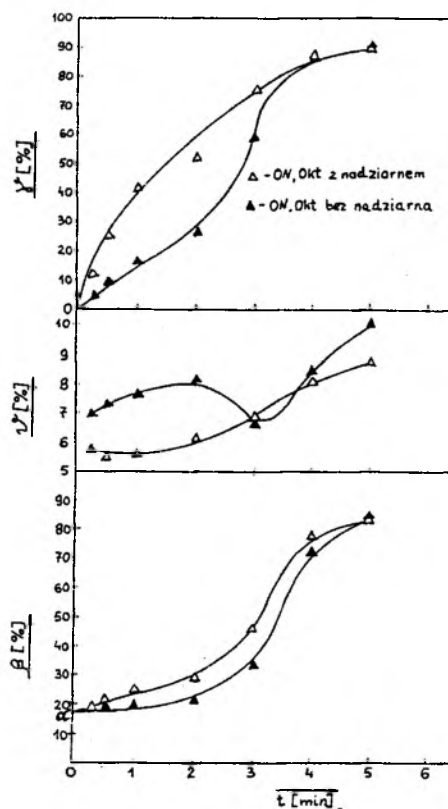
wzrostem czasu flotacji. Najniższą zawartość popiołu w koncentracie uzyskuje się dla gęstości flotowanej zawiesiny równej 40kg/m³. Po 5 minutach flotacji zawartości popiołu

w koncentratkach są zbliżone dla gęstości: 60, 80, 100 kg/m^3 . Dla gęstości 150 kg/m^3 uzyskuje się koncentrat o najwyższej zawartości popiołu równej około 11%, przy wychodzie około 36 % (rys.2).

Analizując przebieg kinetyki flotacji mułu dla różnych gęstości zawiesiny, przy użyciu już odczynników, widać, że dla gęstości 40 kg/m^3 uzyskuje się koncentraty o najniższych zawartościach popiołu w całym zakresie czasu trwania procesu. Przy czym ich wychody są najniższe (rys.3). Natomiast koncentraty uzyskane z flotacji zawiesiny o gęstości 150 kg/m^3 charakteryzują się najwyższymi zawartościami popiołu. Prowadząc flotację w czasie do dwóch minut obserwuje się niewielki wzrost zawartości popiołu w odpadach, natomiast po dodaniu następnej dawki odczynnika następuje gwałtowny wzrost zawartości popiołu w odpadach. Po 5 minutach flotacji, niezależnie od gęstości nadawy, otrzymuje się odpady o zawartościach popiołu od 80% do 84%. Jedynie w przypadku gęstości 40 kg/m^3 uzyskuje się odpady o zawartości popiołu około 77%. Wychody koncentratów po 5 minutach flotacji dla gęstości: 60, 80, 100 i 150 kg/m^3 są także zbliżone i wynoszą od 89% do 92%, a dla gęstości 40 kg/m^3 wychód koncentratu wynosi 87% (rys.3). Dla badanych gęstości można skrócić czas flotacji poniżej 5 minut, jeśli zwiększymy dawke odczynników flotacyjnych w początkowej fazie procesu z ilości 150g/Mg ON i 50g/Mg Okt do ilości 375g/Mg ON i 150g/Mg Okt.

Na rysunku 4 porównano wpływ gęstości na wyniki flotacji dla czterech różnych czasów: 2, 3, 4 i 5 minut. Po czasie 4 i 5 minut flotacji wartości wychodów koncentratów i zawartości popiołu w odpadach są zbliżone dla gęstości od 60 do 150 kg/m^3 . Natomiast dla krótszych czasów flotacji (2 i 3 minut) obserwuje się dla badanego zakresu gęstości wzrost wychodów i zawartości popiołu w odpadach i w koncentracie ze wzrostem gęstości zawiesiny. Dla gęstości od 60 do 150 kg/m^3 wzrost ten jest łagodniejszy, natomiast dla gęstości od 40 do 60 kg/m^3 wzrost ten jest gwałtowny.

Dobór gęstości zawiesiny flotacyjnej będzie zależał od narzuconych parametrów jakościowych dla koncentratów i dla odpadów. W przypadku konieczności otrzymania



Rys.5. Kinetyka flotacji mułu z nadziarnem i bez nadziarna przy użyciu oleju napędowego i oktanolu

Fig.5. Flotation kinetics of the slimes with and without oversize grains. Diesel oil and octanol added

koncentratów niskopopiołowych (poniżej 5%) należy stosować mniejszą gęstość nadawy, a mianowicie 40 lub 60kg/m³. Gdy nie ma takich wymagań, wówczas stosowane gęstości zawiesiny mogą wynosić od 60 do 150kg/m³ (rys.3,4).

Jak już wspomniano wcześniej, badany materiał zawierał około 13% klasy powyżej 0,5mm, o stosunkowo niskiej zawartości popiołu wynoszącej około 6% (tab.1). W związku z tym, że ziarna te mogły trafić do odpadów, wykonano flotację materiału bez nadziarna. Stwierdzono, że jakość otrzymanych odpadów jest porównywalna z jakością odpadów otrzymanych z flotacji nadawy z nadziarnem (rys.5) tylko dla większych czasów flotacji (4, 5 minut). Dla niższych czasów flotacja z nadziarnem przebiega korzystniej, uzyskuje się wyższe wychody koncentratów o niższych zawartościach popiołu.

W tabeli 2 zestawiono zbiorcze wyniki flotacji po 4 minutach trwania procesu dla różnych spieniaczy. Jak widać z tego zestawienia wychody koncentratów są rzędu od 85% do 87%. Zawartości popiołu w koncentratkach wynoszą od 7,6% do 8,1%. W wyniku flotacji nastąpiło obniżenie zawartości siarki we wszystkich koncentratkach z około 0,64% do 0,58%. Równocześnie wartość opałowa wspomnianych produktów jest o około 4000 KJ/kg większa w porównaniu z wartością opałową dla nadawy.

WNIOSKI KOŃCOWE

Z otrzymanych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Muł węglowy będący nadawą na zagęszczacz Dorra z kopalni "Halemba" należy do łatwo wzbogacalnych flotacyjnie. Nadawa zawierała około 17% popiołu i 0,64% siarki. Materiał ten wzbogaca się nawet bez dodatku odczynników flotacyjnych. Niezależnie od gęstości zawiesiny (w przedziale od 60 do 150kg/m³) uzyskano koncentraty o wychodach rzędu 30%, a zawartość popiołu w odpadach podwyższała się o około 4%.
2. Muł charakteryzował się dużą ilością klasy powyżej 0,5mm (jej wychód wynosił 13%, a zawartość popiołu około 6%). Ziarna te są łatwo wzbogacalne i przechodzą do koncentratu.
3. Efekt końcowy wzbogacania flotacyjnego dla wszystkich badanych spieniaczy jest zbliżony dla czasu flotacji wynoszącego 5 minut. Uzyskano koncentraty o zawartościach popiołu rzędu 7,5% do 9% przy wychodach około 89% (rys.1). Odpady zawierają w każdym przypadku od 81% do 83% popiołu. Rodzaj odczynnika spieniającego nie wywiera aż tak dużego wpływu na końcowy efekt wzbogacania flotacyjnego.
4. Spośród zastosowanych odczynników pianotwórczych olej sosnowy wykazuje najslabsze właściwości zbierające, dlatego wychody koncentratów są niższe w czasie trwania procesu niż w przypadku oktanolu, alkoholu ciężkich i flotanolu.
5. W zakresie zagęszczenia nadawy od 60 do 150kg/m³ wyniki flotacji są zbliżone. A zatem w zakładzie przerobczym można stosować taki szeroki przedział zagęszczenia zawiesiny flotacyjnej.
6. Jeżeli zachodzi konieczność otrzymania koncentratów o niższej zawartości popiołu, proponuje się stosowanie niższych gęstości, tzn. 40 lub 60kg/m³.

LITERATURA

Kotowski Cz., Małysa E., Bednarek A., 1978. Własności zbierające względem piryty odczynników pianotwórczych, stosowanych we flotacji węgla. *Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, Górnictwo, Kraków*, s.153-163.

Laskowski J., Ryncarz A., 1967. Wzbogacanie flotacyjne węgla gazowych. *Przegląd Górniczy*, 23[4], s.174-182.

Małysa E., 1981. Określenie zdolności flotacyjnych węgla kamiennych o niskim stopniu uwęglenia. *Górnictwo*, 5[4], s.335-362.

Małysa E., Małysa K., Czarnecki J., 1987. A method of comparison of the frothing and collecting properties of frother. *Colloids and Surfaces* 23, p.29-39.

Sablik J., 1989. Pięćdziesiąt lat flotacji węgla w Polsce. *Przegląd Górniczy*, 45[1], s.10-15.

Małysa E., Sanak-Rydlewska S., Siekierka S., Flotation of coal slimes from the Halemba Mine, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 33 - 40 (Polish text).

The paper presents results of investigations on flotation of coal slimes from Halemba Mine, which are the feed for Dorr thickener. These slimes are relatively easy-to-enrich and therefore the industrial flotation should yield high quality concentrates. Diesel oil was applied as the collector along with various frothers such as pine oil, flotanol, and a mixture of alcohols. It was found that similarly good enrichment was obtained when either flotanol or a mixture of alcohols were used as the frother. When pine oil was applied, the results were somewhat worse. The influence of the density of coal slimes suspension on flotation was also studied. The investigations showed that a wide range of densities of flotation suspension, from 60 to 150kg/m³, can be applied without decreasing the results of flotation.

Krzysztof WIERZCHOWSKI *
Jerzy SABLİK *

WPLYW METYLOIZOBUTYLOKARBINOLU NA ENERGIĘ POWIERZCHNIOWĄ ZWILŻANIA RÓŻNYCH WĘGLI

Przedstawiono wyniki badań metodą "film flotation" wpływu MIBC (metyloizobutylokarbinolu, a według nomenklatury genewskiej 4-metylopentanolu-2), zalecanego przez International Organization for Standardization (ISO) jako standard odczynnika pianotwórczego do flotacji węgla na energię powierzchniową różnych typów węgla. Stwierdzono, że zmiany energii powierzchniowej węgla pod wpływem filmu MIBC zależą od stopnia jego zmetamorfizowania. Dla węgla najmniej zmetamorfizowanych zaobserwowano obniżenie energii powierzchniowej o około $3,2 \text{ mJ/m}^2$, dla węgla typu 3S zwiększenie o około $2,7 \text{ mJ/m}^2$, zaś dla antracytu zwiększenie energii powierzchniowej o $9,0 \text{ mJ/m}^2$.

WSTĘP

Pomimo powszechnego zastosowania flotacji do wzbogacania mułów węglowych dotychczas nie opracowano pełnej teorii tego procesu. Jeden z najważniejszych problemów w zjawisku flotacji stanowi rola i sposób oddziaływania odczynników flotacyjnych na powierzchnię węgla. Powszechnie przyjmuje się, że odczynniki apolarne zwilżają powierzchnię ziarn węglowych, zwiększając w ten sposób ich naturalną hydrofobowość, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo utworzenia trwałego zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza [Klassen 1966, Laskowski 1969]. Rola odczynników pianotwórczych, którymi są substancje o charakterze polarnym, jest wieloraka [Klassen 1966, Makula 1978, Sablik 1986]. Podstawowe zadanie tych substancji to obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz roztwór wodny-powietrze, co ułatwia rozwijanie powierzchni granicznych i tworzenie piany. W stadium dyspergowania powietrza w zawiesinie odczynniki pianotwórcze zapobiegają koalescencji drobnych pęcherzyków powietrza. Schulman i Leja [1954 i Pomianowski 1959], Schulman, Leja 1954] wysunęli hipotezę o wzajemnych oddziaływaniach cząsteczek zbieracza i substancji pianotwórczej, ułatwiających utworzenie zespołu ziarno-pęcherzyk powietrza. Melik-Gaykazjan i współpracownicy [1967] również analizowali to zagadnienie i przedstawili własną teorię współdziałania cząsteczek zbieracza i substancji pianotwórczej.

W pracach Stachurskiego i współl. [1980] oraz Bujnowskiej [1982] wykazano, że niektóre węgle wykazują znaczną aktywność flotacyjną w obecności tylko substancji polarnych,

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

jak np. alkohole. Wynika z tego, że odczynniki te pełnią w tych przypadkach także rolę zbieracza.

Badania wpływu odczynników flotacyjnych na energię powierzchniową węgla utrudniał brak odpowiedniej techniki pomiarowej. Opracowanie w połowie lat osiemdziesiątych przez Fuerstenau'a i współl. [Williams, Fuerstenau 1987, Fuerstenau, Williams 1987] techniki "film flotation" umożliwiło oszacowanie rozkładów energii powierzchniowej ziarn węgla.

Celem pracy było wykorzystanie techniki "film flotation" do oceny wpływu ustanowionego przez ISO (International Organization for Standardization) [Dokument ISO/TC 27/SC 1/WG-4 N18] jako wzorcowy, odczynnika MIBC (metyloizobutylokarbinolu) na energię powierzchniową węgla różnych typów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przebadano antracyt i próbki węgla pochodzące z kopalń: Jaworzno, Murcki, Mysłowice, Bolesław Śmiały, Sośnica, Pstrowski, Zofiówka, Pniówek i 1 Maja. Wszystkie doświadczenia wykonano na próbkach o uziarnieniu 0,3-0,2 mm, otrzymanych przez zmielenie

Tabela 1

Charakterystyka węgla użytych do badań.

KOPALNIA	Typ węgla	Zawartość popiołu A^a ; %	Zawartość części lotnych V^{daf} ; %	Zawartość węgla C^{daf} ; %	Zawartość $(O+N)^{daf}$ %
Jaworzno	31,1	4,3	40,2	79,3	14,8
Murcki	32	2,9	40,6	80,7	12,2
Mysłowice	32	2,3	35,5	83,5	10,8
Bolesław Śmiały	33	9,7	43,5	81,9	10,7
Sośnica	33	3,8	36,1	82,9	9,5
Pstrowski	34	3,0	35,3	85,1	8,8
Zofiówka	35	1,4	30,7	86,2	7,5
Pniówek	35	2,0	30,6	87,1	7,3
1 Maja	35	2,4	24,1	88,6	6,1
Antracyt	42	4,8	8,3	92,4	2,9

większych brył węgla, pobranych w wyżej wymienionych kopalniach. Badania właściwości fizykochemicznych węgla wykonano zgodnie z obowiązującymi normami w laboratoriach Głównego Instytutu Górniczego, wykorzystując aparaturę firmy LECO. Łączna zawartość tlenu i azotu obliczono przez odjęcie od stu sumy zawartości węgla, wodoru i siarki.

Ogólną charakterystykę chemiczno-technologiczną wymienionych węgla przedstawiono w tabeli 1. Węgle te reprezentują różny stopień zmetamorfizowania, co znajduje odbicie w

ich składzie chemicznym. Zawartość węgla pierwiastkowego w tych węglach zmienia się od 79,3 % do 92,4 % (daf), a zawartość części lotnych odpowiednio od 43,5 % do 8,3 % (daf). Wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu maleje łączna zawartość tlenu i azotu od 14,8 % do 2,9 % (daf).

MIBC наносzono na powierzchnię ziarn węgla stosując specjalnie opracowaną technikę opisaną przez Sablika, i Wierzchowskiego [1992]. Na płytkę szklaną o wymiarach 180×200 mm наносzono MIBC możliwie równomiernie tak, aby grubość warstwy była mniejsza od 10 μm. Następnie odczynnik przenoszono na powierzchnię papieru przebitkowego, kładąc go na płycie szklanej i lekko dociskając gumowym wałkiem. Po nasączeniu odczynnikiem dwu arkuszy papieru na jeden z nich sypano monowarstwę ziarn węgla, przykrywano drugim i lekko dociskano gumowym wałkiem. Ziarna węgla pokryte filmem MIBC zsypywano do naczynka wagowego. Tak przygotowaną próbkę pozostawiano w naczynku wagowym na ponad 12 godzin, co stabilizowało i uśredniało pokrycie odczynnikiem, a w efekcie poprawiało powtarzalność wyników rozdziału metodą "film flotation". Warunkiem prawidłowego zwilżenia powierzchni ziarn jest równomierne "nasylenie" papieru MIBC, tak aby ziarna węgla po przeniesieniu na nie odczynnika nie były wilgotne i nie miały tendencji do zlepiania się. Próby zastąpienia papieru przebitkowego różnymi gatunkami bibuły filtracyjnej dały efekty ujemne, gdyż powodowały pokrycie ziarn nadmierną ilością metyloizobutylokarbinolu.

Ze spreparowanych w powyższy sposób próbek węgla przygotowywano naważki o masie 0,2 g i rozdzielano w warstwie powierzchniowej roztworów metanol-woda, zgodnie z metodą opisaną przez Fuerstenau i współ. [Williams, Fuerstenau 1987, Fuerstenau, Williams 1987]. Każde doświadczenie powtarzano trzykrotnie, a za wynik przyjęto wartość średnią. Roztwory metanol-woda przygotowywano mieszając w odpowiednim stosunku objętościowym podwójnie destylowaną wodę z metanolem o czystości analitycznej. Wartość krytycznej energii powierzchniowej zwilżania obliczono stosując następującą zależność [Fuerstenau et al. 1991]:

$$\bar{\gamma}_c = \int \gamma_c f(\gamma_c) d\gamma_c \quad (1)$$

Ponieważ nieznaną jest postać funkcji podcałkowej zastosowano graficzne różniczkowanie dystrybuant rozkładów, a następnie na podstawie otrzymanych histogramów obliczono wartość średnią $\bar{\gamma}_c$.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badania wpływu filmu MIBC na energię powierzchniową zwilżania węgla typu 31 przedstawiono na rysunku 1. Energia ta w przypadku ziarn węgla z kopalni Jaworzno przyjmuje wartości od 32 do 76 mJ/m². Udział ziarn o energii mniejszej od 44 mJ/m² jest stosunkowo mały i wynosi około 30 %. Średnia krytyczna energia powierzchniowa zwilżania ziarn całej próbki wynosi około 55 mJ/m². Pokrycie powierzchni ziarn tego węgla filmem MIBC zmniejsza ich energię powierzchniową do wielkości około 51,8 mJ/m², a więc o około 3,2 mJ/m².

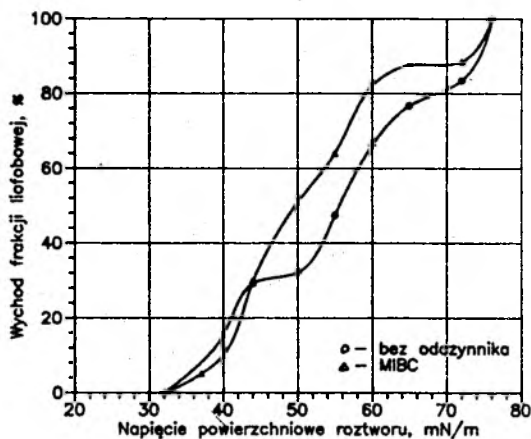
Wyniki badania wpływu filmu metloizobutylokarbinolu na energię powierzchniową zwilżania antracytu przedstawiono na rysunku 2. Średnia krytyczna energia powierzchniowa zwilżania antracytu wynosi około $37,9 \text{ mJ/m}^2$, udział ziarn o energii powierzchniowej większej od 44 mJ/m^2 nie przekracza 10%. Naniesienie na powierzchnię ziarn antracytu filmu metyloizobutylokarbinolu istotnie zwiększa ich energię powierzchniową. Średnia energia powierzchniowa ziarn w całej populacji wzrasta do $46,9 \text{ mJ/m}^2$. Równocześnie odpowiednio wzrastają wartości minimalne i maksymalne energii powierzchniowej. Dla pozostałych węgli stwierdzono również zmiany energii powierzchniowej ziarn po pokryciu ich filmem MIBC. W celu pokazania zmian energii powierzchniowej węgli pod wpływem filmu metyloizobutylokarbinolu obliczono różnicę pomiędzy średnią energią powierzchniową ziarn o powierzchniach naturalnych i średnią energią powierzchniową ziarn pokrytych filmem MIBC według równania:

$$\Delta = \bar{\gamma}_c - \bar{\gamma}_{\text{CMIBC}} \quad (2)$$

Wartości współczynników Δ przedstawiono na rys. 3 w funkcji stopnia zmetamorfizowania węgla, za miarę którego przyjęto zawartość węgla pierwiastkowego w stanie bezpopiołowym C^{daf} . Analiza tak przedstawionych wyników badań wskazuje na zależność kierunku i wielkości zmiany energii powierzchniowej ziarn węgla pod wpływem filmu MIBC od stopnia jego zmetamorfizowania. Dla węgli niskozmetamorfizowanych film MIBC obniża ich energię powierzchniową, a zmniejszenie tej energii jest największe dla węgli najniżej zmetamorfizowanych. Dla węgli wysokowęglonych film MIBC zwiększa ich energię powierzchniową, a największy przyrost wystąpił na powierzchni antracytu.

DYSKUSJA WYNIKÓW

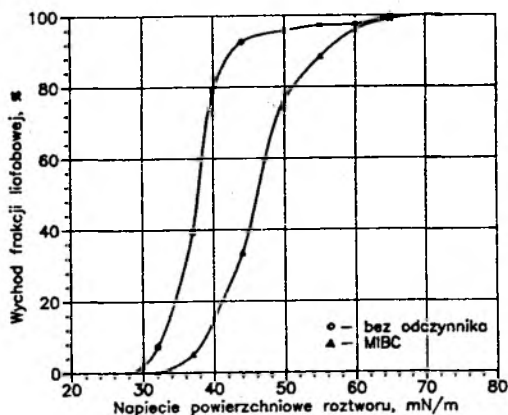
Prezentowane wyniki badań wykazały, że film MIBC obniża energię powierzchniową zwilżania węgla niskozmetamorfizowanych, dzięki czemu może współdziałać w procesie hydrofobizacji ziarn, a w efekcie wpływać na wzrost aktywności flotacyjnej węgla. Mechanizm takiego działania MIBC można uzasadnić polarną budową cząsteczki MIBC oraz



Rys.1. Wpływ filmu MIBC na rozkład energii powierzchniowej zwilżania ziarn węgla z kopalni "Jaworzno" (typ 31)

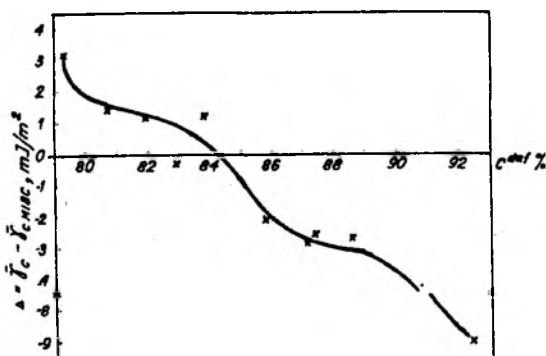
Fig.1. Influence of MIBC film on distribution of grains surface energy of coal from Jaworzno mine (type 31)

obecnością obszarów wysokoenergetycznych na powierzchniach węgla niskozmetamorfizowanych, co wynika z dużej liczby grup funkcyjnych tlenowych [Ihnatowicz 1952, Fuerstenau et al. 1987].



Rys.2. Wpływ filmu MIBC na rozkład energii powierzchniowej zwilżania ziarn antracytu (typ 42)

Fig.2. Influence of MIBC film on distribution of grains surface energy of anthracite (type 42)



Rys.3. Zależność współczynnika Δ od stopnia zmetamorfizowania węgla.

Fig.3. Dependence of the Δ factor upon the rank of coal

Należy sadzić, że polarna grupa metyloizobutylokarbinolu blokuje tlenowe grupy powierzchniowe węgla, a łańcuch węglowodorowy skierowany jest na zewnątrz. Taki mechanizm hydrofobizującego działania odczynników pianotwórczych potwierdzają wyniki badania siły odrywu pęcherzyka od ziarn różnych typów węgla [Jańczuk, 1981; Wójcik, Biliński, 1980].

Z badań technologicznych nad flotowalnością węgla wynika, że do flotacji węgla niskozmetamorfizowanych należy stosować odczynniki flotacyjne o dużym udziale środka pianotwórczego, zawierające dodatkowo promotery [Sablík, Wierzchowski 1987; Sablík 1984]. Przedstawione badania dowodzą, że substancje polarne mogą współdziałać jako zbieracze we flotacji tych węgla. Dla węgla wysokozmetamorfizowanych, w których praktycznie już nie występują tlenowe grupy funkcyjne, cząsteczki MIBC orientują się prawdopodobnie członem polarnym na zewnątrz, co powoduje zwiększenie energii powierzchniowej tych węgla.

Z powyższych badań wynika, że do flotacji węgla wysokozmetamorfizowanych należy stosować odczynniki flotacyjne zawierające małe ilości substancji pianotwórczych, niezbędne do utworzenia piany flotacyjnej.

PODZIEKOWANIE

Badania zrealizowano w ramach projektu nr 3 0101 91 01 finansowanego w latach 1991-1992 przez KBN.

Wierzchowski K., Sablik J., 1992, The influence of MIBC on the surface energy of coals. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 25, 41 - 46 (Polish text).

Research result on the influence of methylisobutylcarbinol, MIBC, (recommended by the International Organization for Standardization (ISO) as a standard frother for coal flotation), on wetting surface energy of various coals has been presented. It was found that the coal wetting surface energy shift caused by a MIBC film depended upon the rank of coal. In case of subbituminous coals, a decrease of surface energy of about 3.2 mJ/m^2 was observed but for bituminous coals and anthracite an increase of the tested energy of about 2.7 mJ/m^2 and 9.0 mJ/m^2 , respectively, was found.

LITERATURA

- Bujnowska B.: 1982, *Chemia Stosowana.*, 26, 3-4, 369-387.
- Fuerstenau D.W., Williams M.C.: 1987, *Colloids and Surfaces*, 22, 87-91.
- Fuerstenau D.W., Diao J., Williams M.C.: 1991, *Colloids and Surfaces*, 60, 127-144.
- Fuerstenau D.W., Yang G.C.C., Laskowski J.S.: 1987, *Coal Preparation*, 4, 161.
- Ihnatowicz A.: 1952. *Prace Głównego Instytutu Górniczego. Komunikat nr 125, Katowice*.
- Jańczuk B.: 1981, *Przemysł Chemiczny*, 60, (6), 347-350.
- Klassen W.I.: 1966, *Flotacja węgla*, Wyd. Śląsk, Katowice.
- Laskowski J.: 1969, *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki węgla*. Wyd. Śląsk, Katowice.
- Makula K.: 1978, Rola odczynnika pianotwórczego we flotacji węgla. Zbiór referatów na I naukowo-przemysłowe seminarium "Flotacja węgla", GIG-SITG, Katowice-Jastrzębie Zdrój, 103-116.
- Melik-Gaykazjan i inni: 1967, *Dokłady Akademii Nauk ZSRR*, 173, 883
- Pomianowski A.: 1959, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Chemia nr 5*, 67-85.
- Sablik J.: 1986, Rola odczynników zbierających, pianotwórczych i stymulatorów w procesie flotacji bardzo trudno wzbogacalnych mułów węgla o małym stopniu zmetamorfizowania. Zbiór referatów na V gliwickie sympozjum teorii i praktyki procesów przerobczych. *Fizykochemiczne Metody Wzbogacania Kopalin.*, PS, PAN, SITG, 5-15.
- Sablik J.: 1984, *Archiwum Górniczego*, 29, 1, 11-23.
- Sablik J., Wierzchowski K.: 1992, *Fuel*, 71, 4, 474-475.
- Sablik J., Wierzchowski K.: 1987, *Przegląd Górniczy*, 5, 15-19.
- Schulman J.H., Leja J.: 1954, *Kolloid Zeitschrift*, 136, 2-3, 107.
- Stachurski J., Małyś E.: 1980, Wpływ aktywności powierzchniowej roztworów niektórych alkoholi alifatycznych na flotowalność węgla. Zbiór referatów na III naukowo - przemysłowe seminarium "Flotacja węgla", GIG-SITG, Katowice-Jastrzębie Zdrój, 196-210.
- Williams M.C., Fuerstenau D.W.: 1987, *Int. J. Min. Process.*, 20, 153.
- Wójcik W., Biliński B.: 1980, *Powder Technology*, 26, 111.

Józef STACHURSKI*

Ewa MAŁYSA*

Zofia OCIEPA*

METODA GRAWITACYJNO-FLOTACYJNA ODDZIELANIA GRAFITU OD DIAMENTÓW SYNTETYCZNYCH

W pracy wykazano przydatność stosowania metody wzbogacania na stole koncentracyjnym i flotacji do wydzielania diamentu syntetycznego z jego mieszaniny z grafitem. Badane materiały zawierały pewne ilości zrostów diamentu z grafitem, co utrudniało otrzymanie produktów wysokiej czystości. Niemniej jednak zastosowanie wymienionych metod wzbogacania i ich kombinacji pozwala uzyskać koncentrat diamentowy zawierający powyżej 80% diamentu przy uzysku około 93%. Produkt odpadowy zawierał około 98% grafitu i 0,8-1,8% diamentu syntetycznego. Dalsze uszlachetnianie koncentratów diamentowych powinno się odbywać metodami chemicznymi. Wstępne wzbogacanie diamentu syntetycznego metodami przeróbki mechanicznej pozwala na znaczne ograniczenie wielostopniowej obróbki chemicznej materiału diamentowego po syntezie.

WSTĘP

Diamenty syntetyczne otrzymuje się w wyniku przemiany polimorficznej grafitu przy udziale katalizatora metalicznego, np. kobaltu lub stopu niklu z żelazem, zachodzącej w odpowiedniej temperaturze i przy ustalonym ciśnieniu. Tworzenie diamentów syntetycznych odbywa się w ukształtowanych na przemian płytach grafitu i katalizatora metalicznego tzw. "zlepkach", w ceramicznych muflach wyposażonych w płytki metalowe (elektrody) doprowadzające prąd elektryczny. Po właściwej syntezie diamentów znaczną część elektrod i materiału ceramicznego mufla (osłony) oddziela się w sposób mechaniczny. Pozostałą część elektrod stanowi zespół ziarn diamentowych z nieprzekryształizowanym grafitem, katalizatorem oraz resztkami ceramiki [1,2].

Ogólnie stosowane metody polegają na rozkruszaniu zlepek po syntezie, a następnie części metalowe są roztwarzane w kwasach mineralnych lub w wodzie królewskiej. Pozostałości poddawane są trawieniu roztworami o właściwościach silnie utleniających, zwłaszcza takimi jak: dwuchromian potasu w stężonym kwasie siarkowym, dymiący kwas azotowy lub kwas siarkowy zmieszany z azotanem potasu. Powyższa obróbka chemiczna, często prowadzona w wysokiej temperaturze, powoduje utlenienie i rozpuszczenie grafitu. W końcowej fazie procesu pozostałość stałą poddaje się obróbce kwasem fluorowodorowym w celu rozpuszczenia części ceramicznych.

Istnieją także inne metody usuwania ceramiki polegające na stapianiu z NaOH lub Na₂CO₃ względnie z ich mieszaniną w temperaturze powyżej 900°C. Oddzielone w ten sposób zanieczyszczenia usuwa się przez przemywanie kwasami lub przez dekantację [1].

W wyniku wielostopniowej obróbki chemicznej uzyskuje się czysty proszek diamentowy. Wydzielania diamentów z materiału po syntezie dokonuje się również w jednorodnych cieczach ciężkich organicznych

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

Tabela 1

Skład ziarnowy i rozkład zawartości diamentu i grafitu w poszczególnych klasach ziarnowych badanych materiałów (próbka B i C)

Lp.	Klasa mm	Próbka B								Próbka C			
		wychód γ , %	$\Sigma \gamma$ %	zawartość, %		uzysk, %		wychód γ , %	$\Sigma \gamma$ %	zawartość, %		uzysk, %	
				grafi- tu	diamen- tu	grafi- tu	diamen- tu			grafi- tu	diamen- tu	grafi- tu	diamen- tu
1	+ 0,63	-	-	-	-	-	-	4,99	4,99	68	32	4,67	5,85
2	0,63 - 0,4	7,7	7,7	29,3	70,7	5,80	8,91	17,10	22,09	54	46	12,70	28,80
3	0,4 - 0,25	22,3	30,0	25,7	74,3	14,73	27,12	17,85	39,94	49	51	12,03	33,33
4	0,25 - 0,16	28,7	58,7	23,6	76,4	17,40	35,89	15,48	55,42	63	37	13,42	20,97
5	0,16 - 0,125	6,3	65,0	35,0	65,0	5,67	6,70	4,99	60,41	82	18	5,63	3,29
6	0,125 - 0,100	9,6	74,6	43,6	56,4	10,76	8,86	6,87	67,28	84	16	7,94	4,02
7	0,100 - 0,080	8,3	82,9	39,5	60,5	8,43	8,22	7,12	74,40	91	9	8,91	2,35
8	0,080 - 0,071	2,7	85,6	57,7	42,3	4,00	1,87	3,50	77,90	96	4	4,62	0,51
9	0,071 - 0,056	3,1	88,7	66,7	33,3	5,31	1,70	3,00	80,90	92	8	3,80	0,88
10	0,056 - 0,040	3,1	91,8	86,7	13,3	6,91	0,68	4,12	85,02	100	0	5,67	-
11	- 0,04	8,2	100,0	99,6	0,4	20,99	0,05	14,98	100,00	100	0	20,61	-
12	Nadawa	100,0	-	38,9	61,1	100,00	100,00	100,00	-	72,7	27,3	100,00	100,00

i nieorganicznych, posiadających gęstość większą od grafitu - wynoszącą $2,25 \text{ g/cm}^3$, a mniejszą od diamentu, równą $3,51 \text{ g/cm}^3$. Powszechnie stosowaną tutaj cieczą organiczną jest bromoform, natomiast nieorganiczną m.in. roztwór soli bromku cynku.

Dokładny opis omawianych wyżej sposobów oddzielania zanieczyszczeń od diamentów syntetycznych zawierają polskie patenty (1981, 1984). Przedstawione sposoby oddzielania zanieczyszczeń, w szczególności grafitu, są procesami uciążliwymi dla środowiska i szkodliwymi dla zdrowia pracowników zatrudnionych bezpośrednio przy tych operacjach chemicznych. Długotrwała, wielostopniowa obróbka chemiczna zlepek po syntezie jest pracochłonna i kosztowna. Cząstki diamentu syntetycznego są małe i trudne do odzyskania.

Celem niniejszej pracy są badania doświadczalne nad zastosowaniem konwencjonalnych metod wzbogacania opartych na różnicy gęstości, wielkości ziaren grafitu i diamentu syntetycznego oraz na różnicy własności energetycznych (zwilżalności) ich powierzchni [3-9].

MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY I ZAKRES BADAŃ

Część doświadczalną pracy wykonano na próbkach materiału oznaczonych symbolami: B, C i D, stanowiących zleпки po syntezie. Próbkę były skruszone i części metalowe wytrawione stężonym kwasem solnym. Różniły się one składem ziarnowym i zawartościami diamentu syntetycznego. Skład ziarnowy badanego materiału oraz rozkład zawartości diamentu i grafitu w poszczególnych klasach ziarnowych podano

Tabela 2. Skład ziarnowy i rozkład zawartości diamentu i grafitu w poszczególnych klasach ziarnowych dla próbki D

Lp.	Klasa [mm]	Próbka					
		Wychód γ , %	$\Sigma \gamma$ %	zawartość, %		zawartość, %	
				grafit	diament	grafit	diamentu
1	+0,63	14,4	14,4	100,0	0,0	18,90	-
2	0,63-0,4	9,9	24,3	100,0	0,0	12,99	-
3	0,4-0,25	14,6	38,9	73,0	27,0	13,98	16,57
4	0,25-0,16	25,1	64,0	50,0	50,0	16,47	52,75
5	0,16-0,125	4,7	68,7	65,8	34,2	4,06	6,76
6	0,125-0,100	7,3	76,0	25,0	25,0	7,18	7,76
7	0,100-0,080	7,3	83,3	73,6	26,4	7,05	8,10
8	0,080-0,071	2,1	85,4	86,0	14,0	2,37	1,24
9	0,071-0,056	5,2	90,6	78,8	21,1	5,38	4,63
10	0,056-0,040	3,7	94,3	87,4	12,6	4,24	1,96
11	-0,040	5,7	100,0	98,7	1,3	7,38	0,32
12	Nadawa	100,0	-	76,2	23,8	100,00	100,00

w tabeli 1 i 2. Dane te wskazują, że był to materiał o uziarnieniu poniżej 1 mm. Próbki C i D zawierały odpowiednio około 23% i 21% diamentu. Analiza rozkładu zawartości grafitu i diamentu w poszczególnych

klasach ziarnowych wskazują, że:

- diament koncentruje się głównie w klasach grubszych i tak np. we frakcji +0,16 mm znajduje się około 72% diamentu - próbka B, około 89% - próbka C (tab. 1) i około 69,3% próbka D (tab. 2),
- usunięcie przed wzbogacaniem (przez odmulenie, klasyfikację hydrauliczną lub przesiewanie) klasy poniżej 0,04 (lub -0,05) mm nie spowoduje strat diamentu - próbka C (lub będą one niewielkie rzędu około 1 - 2,5% pozostałe próbki), a powinno wpłynąć korzystnie na przebieg i wyniki procesu wzbogacania.

Biorąc pod uwagę uziarnienie, znaczną różnicę gęstości grafitu i diamentu oraz fizykochemiczne właściwości powierzchniowe badanego materiału, zadania objęte celem pracy wykonano stosując wzbogacenie na stole koncentracyjnym oraz metodę flotacyjną. Teoria i praktyka wzbogacania na stołach koncentracyjnych dowodzą, że ziarna bardzo drobne, poniżej 30(40) μm , trudno ulegają rozdzielaniu. Również dla wzbogacania flotacyjnego obecność ziaren bardzo drobnych nie jest obojętna i na ogół powoduje spadek selektywności rozdzielania. Biorąc to pod uwagę, dla porównania, wykonano próby wzbogacania materiałów odmulonych i nieodmulonych.

WZBOGACANIE FLOTACYJNE

Wzbogacanie flotacyjne wykonano w laboratoryjnym flotowniku typu mechanicznego. W celu dobrego zwilżenia materiał przed flotacją moczone przez około 30 minut i flotowano przy naturalnym pH metów - zbliżonym do obojętnego. Flotacje prowadzono przy zawartości części stałych 50 - 100 g w 1 dm^3 metów, w zależności od rodzaju flotacji.

Biorąc pod uwagę właściwości powierzchniowe grafitu i diamentu starano się stworzyć warunki, w których flotowałby grafit, a diament pozostawałby w komorze flotownika. W tym celu stosowano kolektory apolarnie - naftę lub olej napędowy oraz oktanol lub heksanol jako odczynniki pianotwórcze. Odczynniki dozowano porcjami w miarę zaniku flotacji. Sumaryczne ich zużycie wynosiło 400-600 g/Mg nadawy, przy stosunku około 3:1 kolektora do odczynnika pianotwórczego. Sumaryczny czas flotacji wynosił 4-5 minut. Produkt pianowy zbierano frakcjami, bez czyszczenia (pozwalało to ocenić flotowalność poszczególnych składników), lub łącznie z czyszczeniem uzyskanego produktu pianowego według schematu podanego na rys. 1. Sposób wykonania doświadczeń, zużycie odczynników flotacyjnych i wyniki badań podano w tabelach 3-5.

Obserwowany przebieg wzbogacania oraz wyniki doświadczeń wskazują, że badane materiały charakteryzowały się różną przydatnością na wzbogacanie i należy je zaliczyć raczej do materiałów trudno wzbogacalnych metodą flotacji, szczególnie dotyczy to próbki C, w której około 89 diamentu znajdowało się w klasie +0,16 mm. Z próbki tej (tab. 3), w przyjętych warunkach flotacji, otrzymano produkty o wychodzie około 36-44%, zawierające 100 grafitu przy uzysku 45-57%, nie otrzymano jednak wysokiej jakości produktów diamentowych. Zawartość diamentu w produktach flotacji nie przekraczała 54% przy średniej zawartości w nadawie około 23%. Trudno wzbogacalną metodą flotacji okazała się także próbka B, zawierająca średnio około 61% diamentu (około 72% diamentu znajdowało się w klasie +0,16 mm - tab. 1). Otrzymano z niej wprawdzie produkty zawierające powyżej 82% diamentu, przy uzysku około 45% (tab. 5), ale pozostałe produkty rozdzielania były nadal bogate w diament i zawierały około 30% diamentu. Najłatwiej wzbogacalna flotacyjnie była próbka D. W wyniku flotacji wstępnej, z nadawy zawierającej około 21% diamentu, otrzymano produkt zawierający 74,4% diamentu przy uzysku

Tabela 3. Wyniki flotacji dla próbki C

Przygotowanie nadawy	Rodzaj i ilość odczynników		PRODUKT	Wychód %	Zawartość, %		Uzysk, %	
	Nafta g/Mg	Oktanol g/Mg			grafitu	diamentu	grafitu	diamentu
Nadawa nieodmulona (flotacja frakcjonowana)	280	80	pianowy 1	14,55	46	54	8,40	38,65
	120	40	pianowy 2	32,73	73	27	29,99	43,47
	240	80	pianowy 3	38,18	100	0	47,92	0,00
	-	-	pozostałość	14,54	75	25	13,69	17,88
	-	-	nadawa	100,00	79,7	20,3	100,00	100,00
Nadawa odmulona (flotacja frakcjonowana)	-	-	Muż z odmulania	3,80	100,0	0	4,77	0,00
	280	80	pianowy 1	22,15	71,0	29,0	19,73	31,67
	120	40	pianowy 2	26,58	62,0	38,0	20,67	49,79
	240	80	pianowy 3	36,07	100,0	0	45,25	0,00
	-	-	pozostałość	11,40	67,0	33,0	9,58	18,54
Nadawa odmulona (flotacja wykonana według schematu 1.)	-	-	Muż z odmulania	6,96	100,0	0	9,03	0,00
	420	60	pozostałość flotacji głównej	37,34	50,4	49,6	24,41	80,87
	140	60	pianowy flotacji czyszczącej	44,30	100,00	0	57,46	0,00
	-	-	pozostałość flotacji czyszczącej	11,40	61,6	38,4	9,10	19,13
	-	-	nadawa	100,00	77,1	22,9	100,00	100,00

około 82,7% (tab. 4). Pozostałe produkty o sumarycznym wychodzie około 75% zawierały powyżej 94% grafitu.

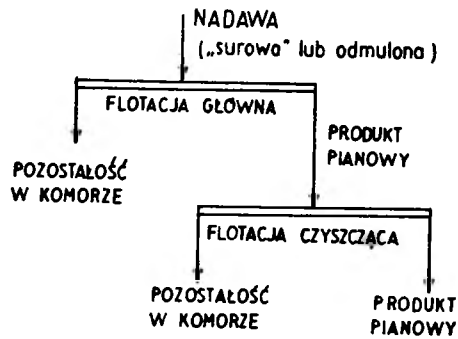
Analiza mikroskopowa produktów flotacji wykazała, że oprócz wolnych ziaren diamentu i grafitu występowały także pewne ilości zrostów diamentu z grafitem. Przypuszcza się, że miało to istotny wpływ na selektywność flotacji. Na wyniki flotacji prawdopodobnie istotny wpływ miała także wstępna obróbka chemiczna zlepek, która mogła powodować zróżnicowane utlenianie powierzchni ziaren grafitu, a tym samym obniżyć jego flotacyjność. Jednak na tym etapie badań niemożliwe jest jednoznaczne określenie przyczyn niedostatecznej selektywności flotacji.

Reasumując można stwierdzić, że w wyniku flotacji nie otrzymano koncentratów diamentowych wysokiej czystości, odpowiadających swą jakością koncentratom handlowym, jednak metoda ta pozwala - szczególnie dla materiału typu próbka C i D - na usunięcie ze zlepek znacznej ilości grafitu (powyżej 70% z próbki D i około 40% z próbki C). Dzięki temu do dalszej obróbki chemicznej kierowana byłaby znacznie mniejsza ilość materiału.

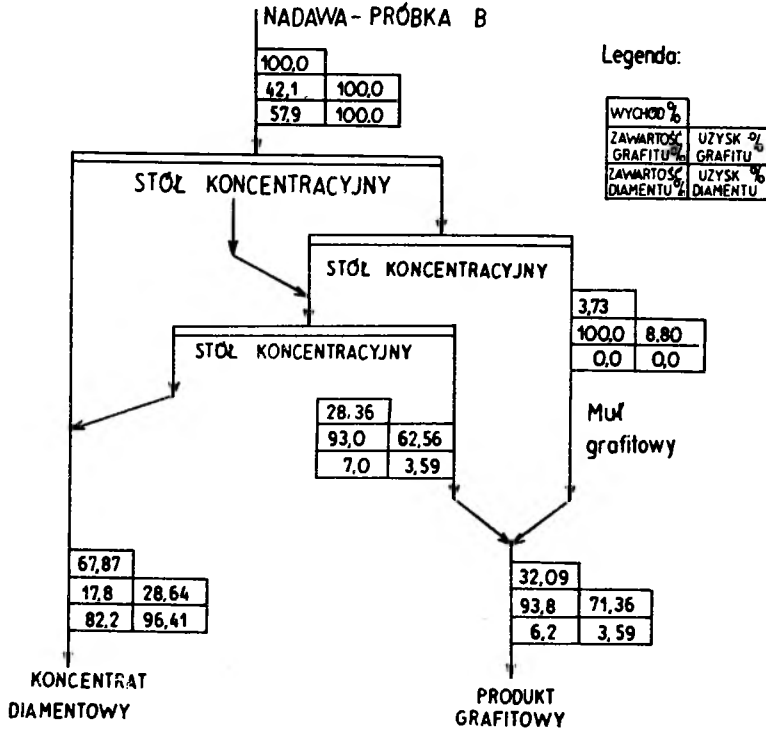
WZBOGACANIE GRAWITACYJNE

Wzbogacanie grawitacyjne wykonano na laboratoryjnym stole grawitacyjnym typu Wilfleya, o powierzchni roboczej rowkowanej. Powierzchnia robocza stołu miała wymiary: 1 m x 0,45 m = 0,45m². Ilość wody splukującej i kąt nachylenia stołu dobierano w zależności od rodzaju nadawy i stopnia wzbogacenia. Kąt nachylenia stołu wahał się w granicach od 10 do 30. Sposób wykonania doświadczeń i wyniki wzbogacania podano na rys. 2 do 4.

Z badań i wyników doświadczalnych można wnioskować, że wzbogacenie na



Rys.1. Ogólny schemat flotacji
Fig.1. General scheme of the graphite flotation



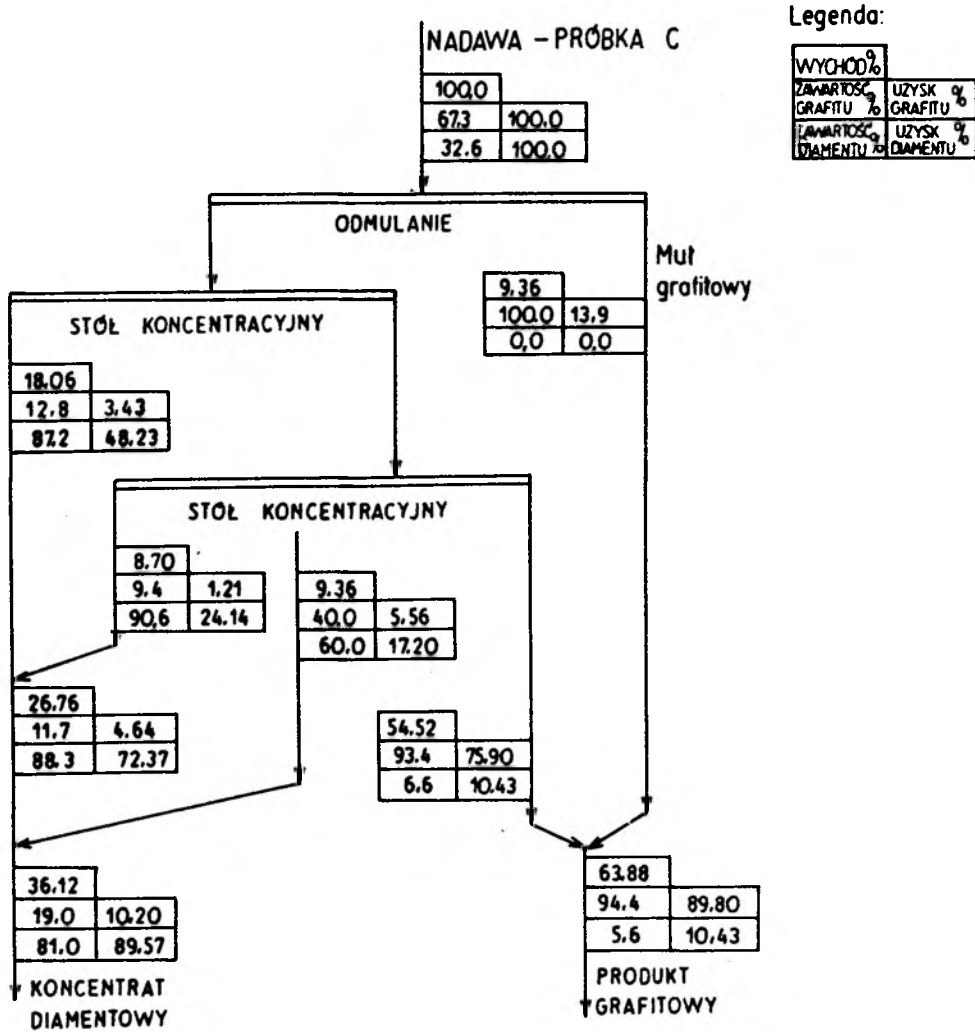
Rys. 2. Schemat jakościowo-ilościowy wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki B
Fig. 2. Qualitative-quantitative scheme of beneficiation of the sample B on the concentrating table

Tabela 4. Wyniki flotacji frakcjonowanej dla próbki D (nadawa do flotacji nieodmulnana)

Rodzaj i ilość odczynników		Produkt	Wychód %	Zawartość, %		Zawartość, %	
Nafta g/Mg	Oktanol g/Mg			grafitu	diamentu	grafitu	diamentu
240	80	pianowy 1	22,80	96,4	3,6	28,2	3,6
240	80	pianowy 2	52,50	95,2	5,8	63,6	13,7
-	-	pozostałość	24,70	25,6	74,4	8,2	82,7
-	-	nadawa	100,0	77,8	22,2	100,0	100,0

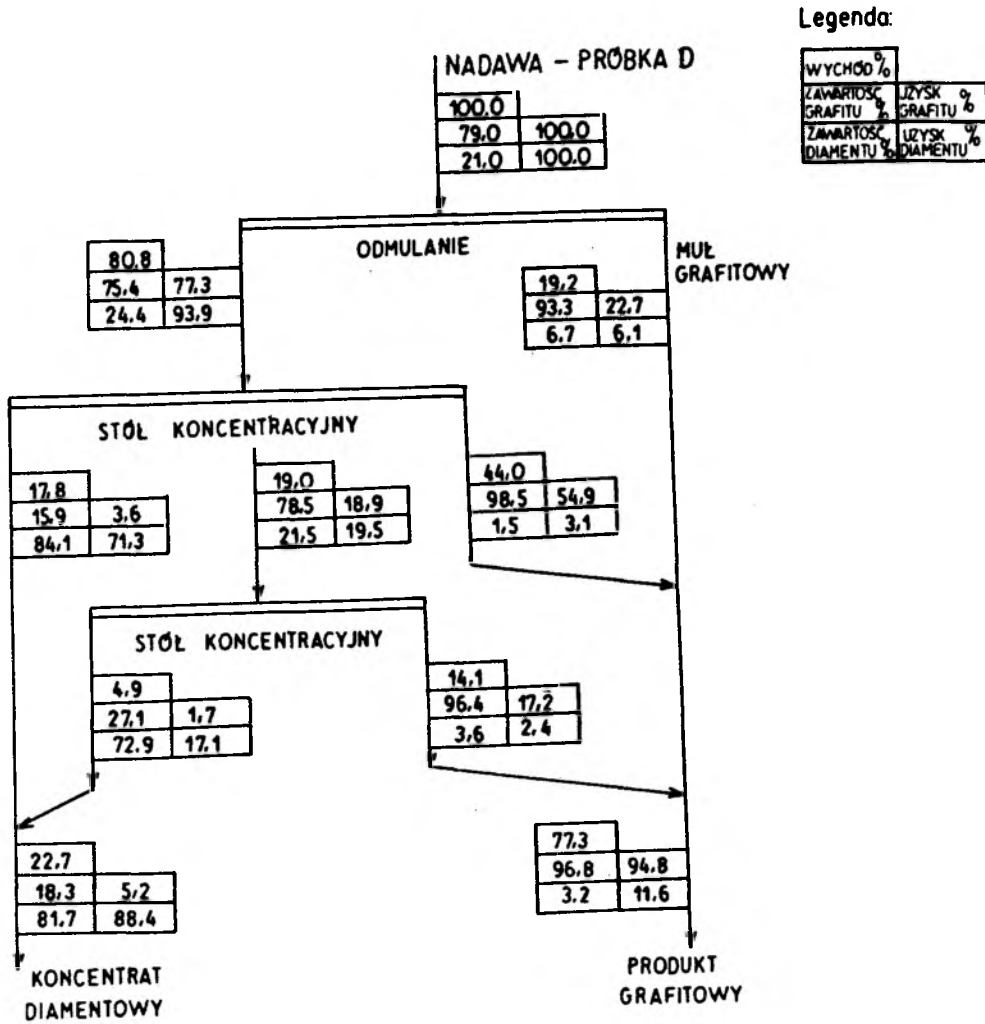
Tabela 5. Wyniki flotacji dla próbki B (rys.1).

Przygotowanie nadawy	Rodzaj, ilość odczynników	Produkt	Wychód %	Zawartość, %		Uzysk, %	
				grafit	diament	grafit	diament
Nadawa nieodmulnana	I Oktanol 540 g/Mg	produkt flot. gl.	36,87	17,8	82,2	22,81	44,67
		pozostałość f. czyszczącej	50,00	34,0	66,0	51,29	48,63
		pianowy f. czyszczącej	13,13	65,4	34,6	25,90	6,70
		Nadawa	100,00	33,15	67,87	100,00	100,00
	II Olej napędowy 420 g/Mg	pozostałość fl. głównej	42,78	29,0	71,0	37,51	45,38
		pozostałość fl. czyszczącej	21,14	58,5	41,5	37,40	13,11
		pianowy fl. czyszczącej	36,08	23,0	77,0	25,09	41,51
	Nadawa	100,00	33,1	66,9	100,00	100,00	
Nadawa odmulnana	III Nafta 560 g/Mg + oktanol 120 g/Mg	muł	4,09	100,0	0,0	11,64	0,0
		pozostałość fl. głównej	49,10	16,0	84,0	22,36	63,58
		pozostałość fl. czyszczącej	19,95	21,4	78,6	12,15	24,18
		pianowy fl. czyszczącej	26,86	70,04	29,6	53,85	12,24
		Nadawa	100,00	35,1	64,9	100,00	100,00
		Suma "pozostałości"	69,05	17,6	82,4	34,51	87,76



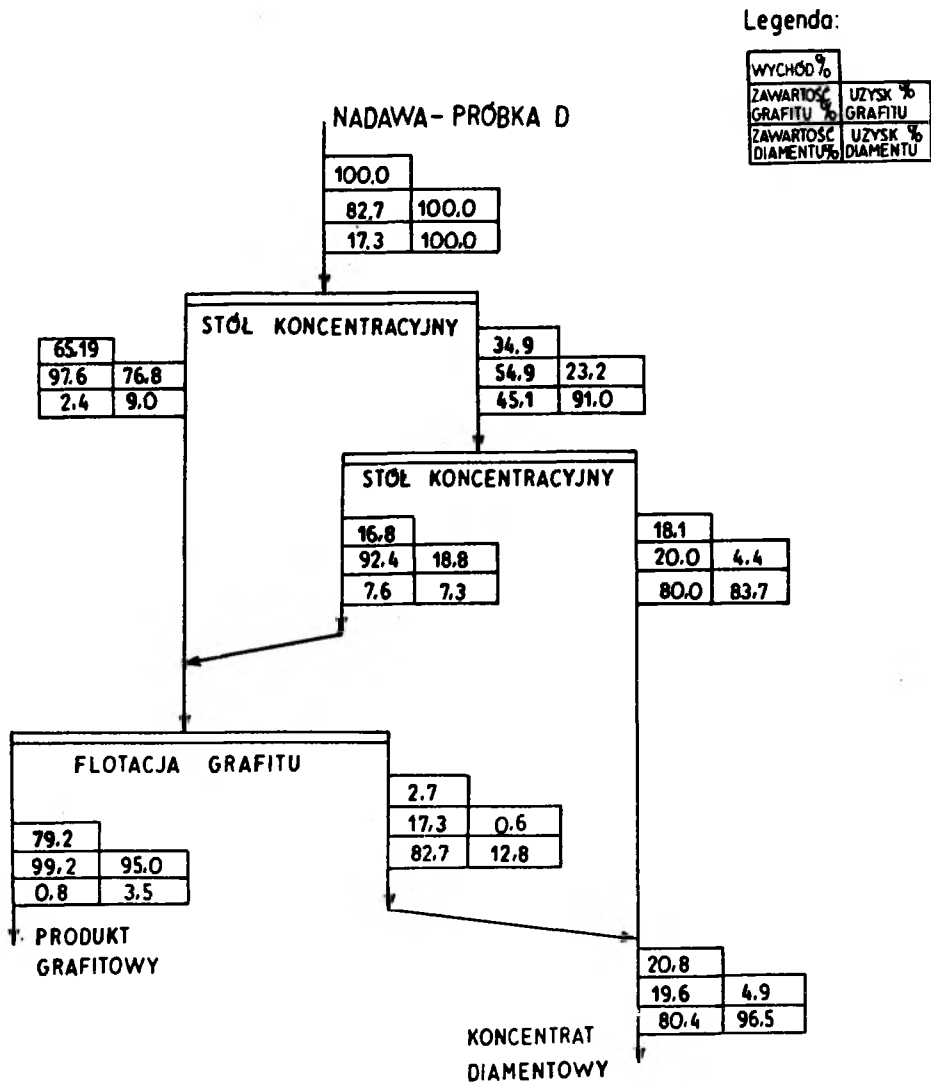
Rys. 3. Schemat jakościowo-ilościowy wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki C

Fig. 3. Qualitative-quantitative scheme of beneficiation of the sample C on the concentrating table



Rys. 4. Schemat jakościowo-ilościowy wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki D

Fig. 4. Qualitative-quantitative scheme of beneficiation of the sample D on the concentrating table



Rys. 5. Schemat jakościowo-ilościowy grawitacyjno-flotacyjnego wzbogacenia próbki D
 Fig. 5. Qualitative-quantitative scheme of gravity and flotation beneficiation of the sample D

stole koncentracyjnym daje pozytywne wyniki. Metodą tą można ze zlepek wydzielić znaczne ilości grafitu. W zależności od rodzaju nadawy otrzymano produkty grafitowe o wychodach około 32% do do 77%, zawierające odpowiednio od około 94 do 96,8% grafitu. Koncentraty diamentowe zawierały około 81 do 82,2 diamentu, przy uzysku od około 88,4% (próbka D, rys. 4) do 96,4% - próbka B, rys. 2. Uzyskanie wysokiej czystości produktów diamentowych, przy równocześnie wysokim uzysku było utrudnione, ponieważ pewna ilość diamentu była w postaci spieków, zrostów z grafitem i dla ich usunięcia konieczna jest obróbka chemiczna lub dalsze wzbogacanie znanymi metodami przeróbki poprzedzone rozdrabnianiem.

WZBOGACANIE GRAWITACYJNO-FLOTACYJNE

Dla zbadania możliwości podwyższenia efektywności rozdziału diamentu i grafitu zastosowano także kombinowaną metodę grawitacyjno-flotacyjną (rys. 5). Ubogie w diament odpady, pochodzące z dwustopniowego wzbogacania grawitacyjnego, kierowano do flotacji grafitu. W wyniku tak przyjętego schematu wzbogacania, np. próbki D, otrzymano sumaryczne produkty końcowe:

- produkt I - zawierający 80,4% procent diamentu, przy uzysku 96,2%,
- produkt II - wychodzie około 79,2%, zawierający 99,2% grafitu i 0,8% diamentu.

Wyniki wzbogacania grawitacyjno-flotacyjnego są korzystniejsze zarówno w porównaniu z wynikami wzbogacania tylko na stole koncentracyjnym (rys. 5), jak i w porównaniu z samą flotacją (rys. 4). W pierwszym przypadku stwierdza się wzrost uzysku diamentu o około 13% przy zachowaniu jakości koncentratu diamentowego oraz niewielki, około 0,6%, spadek uzysku grafitu przy równoczesnym wzroście zawartości grafitu z 96,5% do 99,2 w koncentracie grafitowym (rys. 5). W porównaniu z flotacją obserwuje się wzrost analizowanych parametrów zarówno w odniesieniu do koncentratu diamentowego, jak i grafitowego. W koncentracie diamentowej zawartość diamentu wzrosła z około 74,4% (tab. 4) do około 80,4% (rys. 5) przy równoczesnym wzroście uzysku diamentu o około 14%. Zawartość grafitu w koncentracie grafitowej wzrosła tutaj z około 94,2% (tab. 4) do około 99,2% (rys. 5) przy równoczesnym wzroście uzysku grafitu o około 3%.

PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE

Wybór metod badawczych nad opracowaniem sztucznego sposobu oddzielania diamentów syntetycznych od grafitu został ustalony na podstawie właściwości fizycznych i fizykochemicznych materiału. Metoda wzbogacania diamentów na stole koncentracyjnym okazała się skuteczna. Jest ona jednak niewystarczająco dokładna, ponieważ daje produkt diamentowy zanieczyszczony grafitem, gdy proces prowadzi się przy niewielkich stratach diamentu. Pomimo tego, dużą zaletą tej metody jest możliwość wydzielenia z materiału drobnych frakcji grafitu nie zawierających diamentu. Wzbogacanie na stołach może więc być z powodzeniem stosowane do wzbogacania wstępnego. Za konkurencyjną można by tutaj uznać metodę flotacji połączonej ze wstępnym wzbogacaniem na stole koncentracyjnym. Przy pomocy tej kombinowanej metody wzbogacania otrzymuje się wysokojakościowy produkt przy wysokim uzysku diamentu syntetycznego. Np. koncentraty uzyskane z próbki D zawierały około 80% diamentu przy uzysku powyżej 93%. Produkty grafitowe zawierały powyżej 98% grafitu i 0,8 - 1,8% diamentu (rys. 5).

W badanych materiałach pewna ilość diamentu występowała w postaci połączeń - zrostów z grafitem, dlatego otrzymanie koncentratów diamentowych wyższej jakości, przy równocześnie wysokim uzysku, było niemożliwe. W tym przypadku dalsze uszlachetnianie koncentratów diamentowych powinno się odbywać metodami chemicznymi.

Zastosowanie konwencjonalnych metod wstępnego wzbogacania w sposób istotny obniżyłoby koszty odzyskiwania syntetycznych proszków diamentowych, ponieważ metodami tymi można usunąć znaczną ilość grafitu.

LITERATURA

1. J. Pańczyk i inni: *Opis patentowy, 1981, UP PRL Nr 112 068.*
2. Z. Ciurla: *Opis patentowy, 1984, UP PRL Nr 123 779.*
3. W. Krukowiecki: *Flotacja kopalni, PWN, Warszawa, 1960.*
4. A.M. Gaudin: *Flotation, Mc Graw - Hill Book Comp., New York, 1957.*
5. P. Ney: *Zeta - Potentiale und Flotierbarkeit von Mineral, Springer-Verlag, Wien, New York, 1973.*
6. W. N. Morary, F. D. Owczarenko i inni: *Kolloidnyj żurnal, 1980, t. XLII, nr 5, s. 873 - 878.*
7. F. D. Owczarenko, W. N. Morary, L. E. Morary: *Kolloidnyj żurnal, 1980, t. XLII, nr 5, s. 880 - 885.*
8. W. B. Czizewskij: *Izw. w.u.z. "Gornyj żurnal", 1987, nr 1, s. 97 - 100.*
9. W. B. Czizewskij: *Izw. w.u.z. "Gornyj żurnal", 1989, nr 9, s. 119 - 122.*

Józef STACHURSKI, Ewa MALYSA, and Zofia OCIEPA, Separation of graphite from mixtures with synthetic diamond by gravity and flotation methods, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 25 (1992) 47 - 58 (Polish text)

The paper presents results of investigations on graphite removal from its mixtures with synthetic diamond by gravity and flotation methods. The results indicate that application of these methods leads to the concentrates with diamonds contents above 80% and recovery of about 93%. The tailings contained about 98% of graphite and 0,8 - 1,8% of synthetic diamond. The materials used in this investigation contained some amounts of accretions of diamond and graphite which hindered obtaining the diamond concentrates of higher purity. Their further refining requires applying chemical methods. However, preliminary enrichment by the gravity and flotation methods enables elimination of troublesome multistage chemical treatment of the synthetic diamond material.

Tomasz CHMIELEWSKI*

Paweł NOWAK**

IMPEDANCE CHARACTERISTICS OF PYRITES IN RELATION TO THEIR COLLECTORLESS FLOTATION

The microflotation test, rest potential and interfacial impedance measurements have been performed for various pyrites to correlate flotation of pyrites with their electrochemical properties. It was shown that pyrites exhibiting a low corrosion current floated very well in relation to pyrites of higher corrosion currents. On the basis of performed electrochemical measurements, mechanism of pyrite corrosion in aqueous environment was proposed.

INTRODUCTION

The main feature of electrochemical methods, which makes them so attractive in the investigations of the surface properties of the conducting materials, is the possibility to perform the *in situ* experiments. The impedance spectroscopy (Macdonald, 1987) has become the most widely used electrochemical technique. The principal advantage of the impedance spectroscopy is the feasibility of determining both the kinetics of the electrochemical processes taking place at the electrode surface and the structure of the electrical double layer. The electrochemical investigations of pyrite have been carried out for a long time (Mayer, 1979, Hamilton and Woods, 1981, Ennaoui et al., 1986, Pang et al., 1990, Ahlberg et al., 1990, Ramprakash et al., 1991). Particularly, during the last few years there have appeared many papers concerning the surface properties of pyrite and most of authors applied the electrochemical methods. Such an interest in surface chemistry of pyrite results from a growing requirement of the environmental protection and is associated with the need of removal of pyrite, mainly from coal. Since even a short review on the electrochemical works would require a vast space, only general comments will be made here.

During an interaction of pyrite with an oxidative aqueous solution, decomposition of pyrite takes place leading to two surface products: sulfide oxidation products containing sulfur enriched sulfide and/or elemental sulfur and iron oxidation products (oxides, hydroxides, carbonates and sulfoxylates of iron). The former are thought to promote the hydrophobicity of pyrite surface while the later are believed to make the surface hydrophilic.

Among numerous electrochemical works concerning pyrite, only in few (Pang et al., 1990,

* Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Technical University of Wrocław, Wyrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

** Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Science, ul. Niezapominajek 1, 30-239 Kraków, Poland

Mikhlin and Tomashevich, 1990) the impedance spectroscopy was used. This is a consequence of difficulties in interpretation of the results of interfacial impedance measurements of mineral electrodes. In comparison to other electrochemical techniques (for example: cyclic voltammetry), the interpretation of the impedance measurements requires advanced calculations to be involved.

In this work the authors applied interfacial impedance spectroscopy (IIS) to reveal the difference in surface properties of pyrites, which cause different behavior of pyrites in flotation. The aqueous oxidation of pyrite surface was considered to be a corrosion process and the rates of pyrites surface oxidation were determined from the measured electrochemical data.

2. EXPERIMENTAL

Materials

The symbols and origin of pyrites used in experiments are specified in Table I. Electrodes have been made from hand picked samples of different coal and mineral pyrites. Small samples of selected pyrites were also crushed and dry-screened in order to provide the suitable particle

Table 1. Characteristics of pyrites.

SYMBOL OF SAMPLE	SAMPLE ORIGIN	TYPE OF CONDUCTIVITY
MP1	mineral pyrite (Huanzala, Peru)	n
MP2	mineral pyrite (Huanzala, Peru)	n
MPE	mineral pyrite (Elba)	p
CPIA1	coal pyrite (Iowa, USA)	p
CPIA2	coal pyrite (Iowa, USA)	p
CP1U	coal pyrite (unknown origin)	p
ILL#6	coal pyrite (Illinois #6 coal, USA)	p
CP,PL1	coal pyrite (Halemba Mine, Poland)	p
MPRT	mineral pyrite (Rio Tinto, Spain)	p

size fraction for microflotation experiments.

More details regarding the construction of pyrite electrodes are given in previous works (Chmielewski and Lekki, 1989; Chmielewski and Wheelock, 1991).

Microflotation tests

Microflotation experiments were conducted in a monobubble Hallimond tube equipped with a calibrated receiver which allowed a continuous monitoring of the recovered particles during the course of a test. A sample of 0.68 g of pyrite was placed in the Hallimond tube and conditioned for 10 min. in 120 cm³ of water. Flotation was then initiated with air at a flow rate

of 37.5 cm³/min. Microflotation tests were conducted using distilled water at natural pH of 6.9 measured prior to experiments. To eliminate the mechanical carryover of pyrite particles during flotation in the Hallimond tube, relatively large particles (from the size fraction of 0.10-0.16 mm) were used.

It was established earlier (Drzymala and Lekki 1989, Drzymala et al. 1992) that the mechanical carryover in our Hallimond tube was governed by the so-called flotometric equation in the form: $D \cdot (1/\rho') = 0.022 \pm 0.002$ g/cm², where D is the maximum size of entrained particle, while ρ' is the density of the particle in water. Thus, for pyrite having density equal to 5.0 ($\rho' = 4.0$) the maximum size of particle ^{actually can} able to be entrained was equal to 0.06 mm.

To reduce excessive surface oxidation the time between sample preparation and flotation test was less than 40 minutes.

Electrochemical measurements

Electrode potential was recorded with the system consisting of potentiostat, A/D transducer, and microcomputer to control the potential changes. The potential sampling frequency was 600 measurements/s and the accuracy of measurements equal to 1 mV. IIS measurements were performed in the frequency range of 65535 - 0.001 Hz using a system consisting of 1250 Solartron Frequency Response Analyzer, 1286 Solartron Electrochemical Interface and HP 310 Computer. Three electrode system was applied with the pyrite as a working electrode, saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode, and an iron wire electrode as a counter. The iron electrode was properly shaped to provide the uniform electric field distribution.

Impedance measurements required the system to be in a steady state. Therefore, to minimize the change of electrode properties during measurements caused by corrosion process, the solution has been deoxygenated with argon for at least 1 hour. High purity argon (containing less than 20 ppm O₂) was additionally passed over a heated copper catalyst to reduce further the oxygen concentration to below 1 ppm. The measurements were performed after 1000 seconds of conditioning the electrode in a slightly alkaline 0.1 M solution of sodium tetraborate, Na₂B₄O₇ of pH 9.2 which was close to pH used in pyrite flotation.

RESULTS AND DISCUSSION

Microflotation experiments

For pyrite samples specified in Table 1 (except for CPU1), we performed a series of microflotation tests and their results are collected in Fig. 1. It can be seen from Fig. 1 that pyrites exhibited significant differences in collectorless floatabilities and they can be divided into three categories: easy floating (CP, PL1, MP1), medium floating (MPE, MPR), and nonfloating (CPIA, III#6) pyrites. On the basis of the numerous literature data it can be said that the main reason for a poor pyrite flotation is the formation of a surface layer of hydrophilic oxidation products. To evaluate the rate of the formation of these products, in this work we applied the Interfacial Impedance Spectroscopy (IIS) measurements.

The pyrite - solution interface as a corroding system

When a semiconducting mineral undergoes the dissolution, the process may always be

considered as the corrosion process (Nowak et al., 1984). A schematic representation of the process is presented in Fig.2. For the oxidative dissolution, two independent reaction take place simultaneously at the pyrite surface: the anodic dissolution of the mineral and the cathodic reduction of the oxidant (oxygen in most cases).

For a single electrode reaction the density of the current passing through the electrode surface may be expressed, after differentiation with respect to E and rearrangement by the following equation:

$$R_p = \frac{dE}{dI} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{(\alpha + \beta) I^0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I^0} \quad (1)$$

For a simple electrode reaction $\alpha + \beta = 1$ and one may calculate exchange current density (ECD) from equation (1) without the knowledge about the mechanism of the reaction. Therefore, the ECD can be measured by cycling the electrode potential around the equilibrium potential with a small voltage amplitude and calculating the derivative dE/dI , called the Faradaic reaction resistance, R_p . Similar procedure is possible in the case of a corroding system illustrated in Fig.2. Provided that the equilibrium potentials of the two electrode reactions differ significantly from each other, one may write the following equation for the density of current flowing through the electrode surface:

$$I = I_1^0 \exp\left[\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} (E - E_1^0)\right] - I_2^0 \exp\left[\frac{-\beta_2 n_2 F}{RT} (E - E_2^0)\right] \quad (2)$$

At the corrosion potential, E_{corr} , the anodic and cathodic counterparts of the current flowing through the electrode are the same and equal to the corrosion current density (CCD) or I_{corr} . Therefore, the total current flowing through the electrode equals zero. After differentiation and rearrangement one obtains:

$$R_p = \frac{dE}{dI} = \frac{RT}{F} \frac{1}{I_{corr} (\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)} \quad (3)$$

In contrary to the case of a simple electrode reaction (Eqs 1 and 2), for the corroding system illustrated in Fig.2, $n_1 \neq n_2$ and $\alpha_1 + \beta_2 \neq 1$. Thus, to calculate I_{corr} , the values of α , β and n must be known from independent sources. The values of α and β are for all electrochemical reactions within the range $0.2 < \alpha < 0.8$ (with the exception of non-degenerated

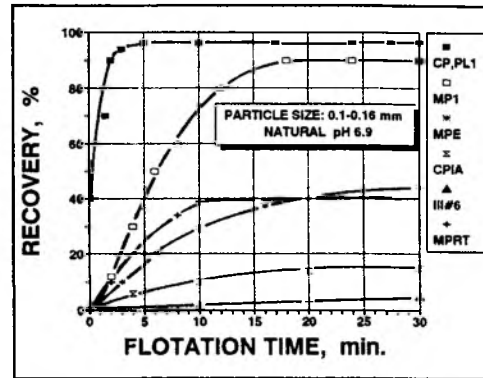


Figure 1. Results of microflotation tests for different pyrite samples.

semiconductors) and n is usually the small integer numbers. Thus, at least a reasonable estimation of the CCD is possible for any corroding system. Similarly to a simple electrode reaction, a small perturbation of the electrode potential for the corroding electrode and the calculation of the dE/dI derivative suffice to measure the CCD. The advantage of using the IIS technique over potentiodynamic methods is that, due to the small voltage amplitude, the properties of the electrode do not change during the measurements.

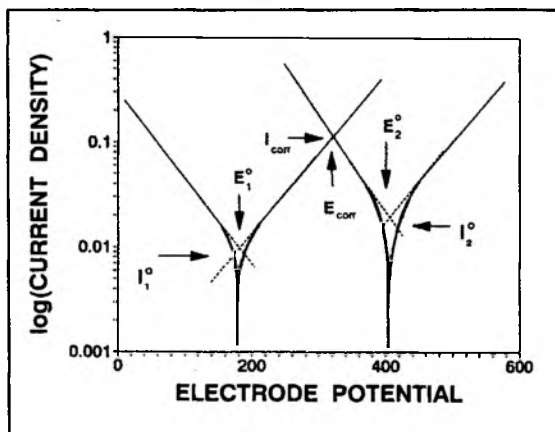


Figure 2. Potential - current density schematic relationship for a corrosion process.

The electrical equivalent circuit for a pyrite electrode

The key problem in analysis of an electrochemical system by the IIS method is assigning a proper electrical equivalent circuit (EEC). The universal EEC for a semiconductor electrode is presented in Fig.3a.

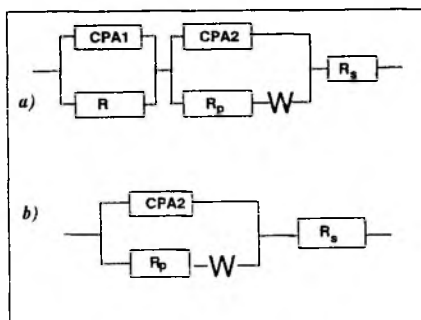


Figure 3. Electrical equivalent circuits for a semiconducting electrode.

The total electrode impedance may be divided into the interfacial impedance and bulk semiconductor impedance connected in series. For the electrode made of natural pyrite, the impedance in the bulk of the solid may be neglected due to the high concentration of free charge carriers, so an EEC can be reduced to the form presented in Fig.3b. In Fig.3 CPA1 is a constant phase element representing capacitance of space charge layer in the semiconductor, CPA2 - constant phase element representing capacitance of the electrical double layer at the electrode surface, R - resistivity of the space

charge layer in the semiconductor, R_p - Faradaic reaction resistivity, W - diffusional impedance, and R_s - ohmic resistance of the solution and the electrode. The EEC presented in Fig.3b is also only the approximation. A detailed analysis of the interfacial impedance of an electrode with a rough surface is given in the work of de Levie (1990). The analysis used by de Levie, however, leads to the frequency - dependent R_p value, which can be determined only with the accuracy of a multiplicative factor. Furthermore, the theory developed by de Levie is now applicable only for the most simple systems. Thus, an approximation of so called "constant phase elements" is used in this work to describe the interfacial impedance (Fig.3). The calculated R_p value is a mean value for the frequency range used and is related to the geometric area of the

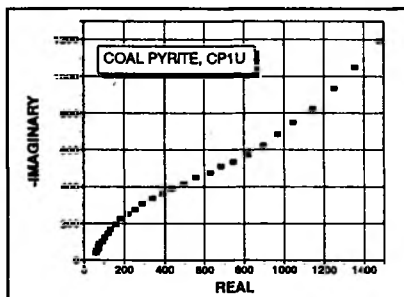


Figure 4. Interfacial impedance spectrum for pyrite electrode in 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution.

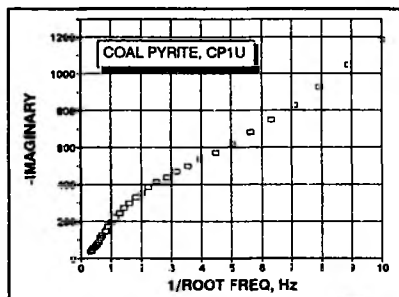


Figure 5. Imaginary versus $1/\sqrt{\omega}$ for pyrite electrode in 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution.

electrode. For a series of measurements carried out with different samples of the same mineral, same surface treatment, and in the same range of the frequency, the obtained results should be consistent. A typical impedance spectrum of pyrite electrode in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution is presented in Fig.4. The plot has a shape of semicircle, whose radius is equal to R_p (Tab.2). For a sufficiently low frequency semicircle assumes the shape of a straight line. For that range of frequencies the diffusion is the limiting step of the overall electrode process, and the impedance may be expressed by the equation:

$$W = \frac{RT(j-1)}{n^2 F^2 c \sqrt{2D\omega}} \quad (4)$$

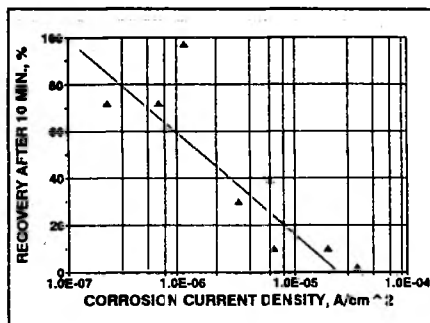


Figure 6. Flotation recovery - corrosion current density plot for pyrites.

Plotting the imaginary part of the electrode impedance versus reciprocal of the root of frequency (see Fig.5) one can calculate either the concentration of the diffusing species, if the diffusion coefficient is known, or the diffusion coefficient, if the concentration is known.

Most surprising observation from the data presented in Table 2 are big differences between R_p values determined for various samples of the same mineral. It means that different pyrite samples exhibit different susceptibility to oxidation in aqueous environment leading to a different surface coverage by hydrophilic oxidation products within the same time of contact with the solution. Therefore, the differences in ability to oxidation is most likely the reason of floatability differences observed for pyrites in Fig.1. The relationship between the recovery of pyrite after 10 min. flotation and

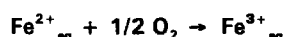
corrosion current for different pyrites is plotted in Fig.6.

For pyrites, exhibiting in IIS measurements evident diffusional limitation, we estimated (Eq.4) the concentration of diffusing species assuming the number of transferred electrons to be 1 or 2 and the diffusion coefficient $D = 10^{-5}$. These numbers are typical for simple inorganic species. The estimated values of concentration (Tab.2) exceed (several orders) the expected concentration of oxygen in the solution. Thus, it is clear that diffusing species in the system is not oxygen. The mechanism of the aqueous oxidation of pyrite most likely involves the following steps:

anodic reaction:



$\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ ions diffuse to the bulk of the solution and then



cathodic reaction:



The Fe^{2+} ions are oxidized by oxygen dissolved in the solution. Additional evidences confirming this mechanism were obtained from rest potential-time measurements shown in Figs. 7 and 8. The MP1 pyrite exhibiting very low corrosion current (Tab.2) has rather constant rest potential

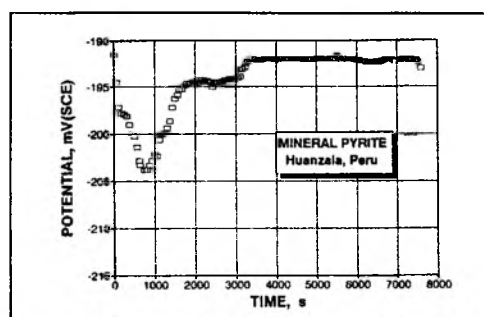


Figure 7. Rest potential - time plot for MP1 pyrite electrode in 0.1 M tetraborate solution.

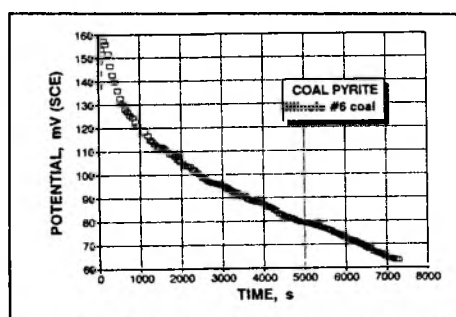


Figure 8. Rest potential-time plot for III#6 pyrite electrode in 0.1M tetraborate solution.

(Fig.7) due to slow changes of both the electrode surface properties and concentrations of all species at the electrode surface. For pyrite III#6, showing higher corrosion current (Tab.2), the continuous decrease of the rest potential was observed for a long time (Fig.8), apparently due to the accumulation of Fe^{2+} ions at the electrode surface.

For pyrites exhibiting very low corrosion current (Table 2), the oxidation is slow and such iron compounds as hydroxides, carbonates and others have enough time to dissolve and diffuse away to the bulk of the solution. Thus, the surface of pyrites enriches in sulphur or sulphur excess pyrite. This leads to an increase in their flotation.

When pyrites exhibit a high corrosion current, the formation of the hydrophilic iron compounds on the mineral surface is very fast and these products diffuse away from the surface

Table 2. Results of IIS measurements for pyrite electrodes.

PYRITE ELECTRODE	REST POTENTIAL, mV (SCE)	POLARIZATION RESISTANCE $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CORROSION CURRENT A/cm^2	ESTIMATED CONCENTRATION, mole/l	
				$c_{\text{max}}, n=2$	$c_{\text{max}}, n=1$
MP1	- 169	$1.46 \cdot 10^5$	$2.63 \cdot 10^{-7}$	-	-
	- 194	$1.68 \cdot 10^5$	$2.29 \cdot 10^{-7}$		
	- 205	$1.67 \cdot 10^5$	$2.30 \cdot 10^{-7}$		
	- 162	$1.74 \cdot 10^5$	$2.21 \cdot 10^{-7}$		
	- 195	$2.30 \cdot 10^5$	$1.67 \cdot 10^{-7}$		
MP2	- 168	$4.54 \cdot 10^4$	$8.45 \cdot 10^{-7}$	-	-
	- 176	$9.18 \cdot 10^4$	$4.18 \cdot 10^{-7}$		
	- 176	$6.37 \cdot 10^4$	$6.03 \cdot 10^{-8}$		
CPIA1	+ 137	$1.54 \cdot 10^3$	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$13.2 \cdot 10^{-5}$
	+ 86	$1.75 \cdot 10^3$	$2.19 \cdot 10^{-5}$		
	0	$3.22 \cdot 10^3$	$1.19 \cdot 10^{-5}$		
CPIA2	+ 21	$4.93 \cdot 10^3$	$7.79 \cdot 10^{-5}$	-	-
	- 56	$6.58 \cdot 10^3$	$5.84 \cdot 10^{-5}$		
	- 102	$6.63 \cdot 10^3$	$5.79 \cdot 10^{-5}$		
CP1U	+ 69	$5.43 \cdot 10^2$	$5.42 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$12.8 \cdot 10^{-5}$
	+ 126	$6.58 \cdot 10^2$	$5.84 \cdot 10^{-5}$		
	+ 100	$7.54 \cdot 10^2$	$5.09 \cdot 10^{-5}$		
MPE	- 165	$1.22 \cdot 10^4$	$3.15 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$11.6 \cdot 10^{-5}$
CP,PL1	- 205	$3.66 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	-	-
MPRT	- 433	$6.34 \cdot 10^3$	$6.06 \cdot 10^{-5}$		
ILL#6	+ 81	$1.04 \cdot 10^2$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-5}$
	+ 187	$9.75 \cdot 10^2$	$3.94 \cdot 10^{-5}$		
	+ 170	$1.21 \cdot 10^3$	$3.17 \cdot 10^{-5}$		

only partially. As a result, the hydrophilic iron oxidation species predominate on the pyrite surface and cause a decrease in pyrite flotation.

Since the rate of transport in the solution does not depend on the solid properties, the flotation behavior of pyrite can be easily predicted from the measured R_p values.

Acknowledgement: The financial support of the Polish Committee for Scientific Research (Grant No.3 0336 91 01) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Ahlberg, E., Forssberg, K.S.E., and Wang, X., 1990. The surface oxidation of pyrite in alkaline solutions., *J. Appl. Electrochem.* 20:1033-1039.
- Chmielewski T. and Lekki J., 1989, Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthate on galena, *Miner. Engng.*, 2(3):387-391.

Chmielewski T. and T.D.Wheelock, 1991, Thioglycolic acid as a flotation depressant for pyrite., *Flotation and Utilization of High Sulfur Coals IV*, P.R.Dugan, D.R.Quigley, and Y.A.Attia (Editors), Elsevier, Amsterdam, pp. 295-307.

Drzymała J. and Lekki J., 1989, Flotometry - another way of characterizing flotation, *J.Colloid Interface Sci.*, 130(1), 205-210.

Drzymała J., Chmielewski T., Wheelock T.D., Birlingmair D., and Wolters K.L., 1992, Flotometry based on the modified Hallimond tube., *Inst.Min.Met., Sec.C (in press)*.

Ennaoui, A., Fichter, S., Jaegermann, W., and Tributsch, H., 1986. Photochemistry of highly quantum efficient single-crystalline n-FeS₂. *J. Electrochem. Soc.*, 133:97-106.

Hamilton, I.C. and Woods, R., 1981. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 118:327-343.

de Levie, R., 1990. Fractals and rough electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 281:1-21.

Macdonald, J.R., 1987. Impedance spectroscopy. *J. Wiley & Sons*

Mayer, R.E., 1979. Electrochemistry of FeS₂. *J. Electroanal. Chem.*, 101:59-71.

Nowak, P., Krauss, E., and Pomianowski A., 1984. The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulfide minerals in short - circuited model galvanic cells., *Hydrometallurgy*, 12:95-110.

Pang, J., Briceno, A., and Chander S., 1990. A study of pyrite/solution interface by impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 137:3447-3455.

Ramprakash, Y., Koch, D.F.A., and Woods R., 1991. The interaction of iron species with pyrite surfaces. *J. Appl. Electrochem.*, 21:531-536.

CHMIELEWSKI T, NOWAK P, 1992, Charakterystyki impedancyjne pirytów w odniesieniu do ich flotacji bezkolektorowej., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 25, 59 - 67

Wykonano testy mikroflotacyjne, pomiary potencjałów spoczynkowych i pomiary impedancji międzyfazowej dla różnych pirytów w celu skorelowania obserwowanych różnic we flotowalności z własnościami elektrochemicznymi minerałów. Wykazano, że piryty o niskich prądach korozji flotowały bardzo dobrze w przeciwieństwie do słabej flotacji pirytów o wysokich prądach korozji. Na podstawie wykonanych badań elektrochemicznych zaproponowano mechanizm korozji pirytu w środowisku wodnym.

*Jerzy ISKRA **
*Krystyna RASZKA ***

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA AKTYWACJI FLOTACJI WĘGLIKA KRZEMU

W artykule przedstawiono wyniki badań spektrofotometrycznych adsorpcji oleinianu sodu na węgliku krzemu w obecności kationów metali wielowartościowych z użyciem techniki ATR IR z komputerową obróbką widma. Analiza widm wskazuje na wystąpienie wyraźnych pasm grup OH i COOH w zakresie pH, w których dla poszczególnych jonów metali hydroksykompleksy tych metali typu MeOH^+ i MeOH^{++} uzyskują największe stężenie w roztworze. Korelacja tych wyników z wynikami flotacji, pomiarem potencjału dzeta i adsorpcją jonów metali na SiC potwierdza proponowany mechanizm aktywacji flotacji węglika krzemu przy użyciu jako zbieracza oleinianu sodu, który następuje poprzez adsorpcję hydroksykompleksów typu MeOH^+ i MeOH^{++} .

WPROWADZENIE

Wyniki badań flotacji węglika krzemu (1) wykazały możliwość jego flotacji odczynnikami kationowymi. Flotacja odczynnikami anionowymi jest możliwa po uprzedniej aktywacji węglika krzemu kationami metali wielowartościowych (2). Pomiary potencjału dzeta, adsorpcji jonów aktywujących metali pozwoliły na wysunięcie hipotezy mechanizmu aktywacji SiC, która sugeruje, że za aktywację odpowiedzialne są hydroksykompleksy typu MeOH^+ i MeOH^{++} . W literaturze szeroko opisana jest podobna aktywacja flotacji kwarcu kationami metali wielowartościowych przy użyciu jako zbieraczy odczynników anionowych (3,4). Aktywację taką zaobserwowano również dla niektórych tlenków (5) i krzemianów (6), gdzie aktywujące kationy wchodziły w skład mineralów. W czasie flotacji przechodziły one do roztworu, a następnie ulegały wtórnej adsorpcji w postaci aktywujących hydroksykompleksów. Dla potwierdzenia obecności zarówno hydroksykompleksów, jak i adsorpcji oleinianu sodu, podjęto badania spektrofotometryczne. Przydatna mogła tu być zwłaszcza technika ATR IR, która daje informacje o charakterze powierzchni, jak i zaadsorbowanych na niej związkach. Metoda ta z istoty swojej nadaje się do badania warstw przypowierzchniowych, toteż zaadsorbowane na powierzchni grupy powinny wykazywać w widmach badanego materiału charakterystyczne pasma pochłaniania. W literaturze światowej można znaleźć nieliczne publikacje dotyczące spektrofotometrycznych badań w podczerwieni węglików. W bardzo obszernym katalogu widm IR połączeń nieorganicznych Nyquist i Kagel (7) zamieszczają widmo tylko jednego węglika B_4C . Feng i inni (8) badali rozproszenie ramanowskie na monokrystalicznych filmach nanoszonych na krzem. Kammori i inni (9) stosowali metodę spektrofotometrii IR do badań niemetalicznych inkluzji w stali.

* *Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów Mineralnych, Politechnika Śląska, Gliwice*

** *Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Śląska, Gliwice*

Tskhai i Geld (10) opisali metodę wyznaczania charakterystyki termodynamicznej węglików metali przejściowych na podstawie widm absorbcyjnych w podczerwieni. Według Srivastawy i Sekko (11) powstające w rozcieńczonych roztworach chlorków metali wielowartościowych związki, takie jak wodorotlenki, wodoronadtlenki, hydroksykompleksy tych metali i innych połączeń mających w swym składzie grupy wodorotlenowe wykazują pasma pochłaniania w obszarze $3480 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających grupy OH i w obszarze $695 - 990 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań oscylacyjno-rotacyjnych.

Wodorotlenki amfoteryczne, między innymi Al, Pb i Sn, tworzące w roztworach wodnych hydroksykompleksy o dużej trwałości, wykazują w widmach IR pasma pochłaniania pochodzące od rozciągających drgań grupy wodorotlenowej w bardzo szerokim zakresie fal od 3660 do 2900 cm^{-1} . Występują również pasma pochodzące od drgań zginających OH w zakresie $700 - 1160 \text{ cm}^{-1}$.

METODYKA BADAŃ

Charakterystyka materiału do badań i stosowanych odczynników.

Do badań stosowano węgiel krzemu o wielkości ziarn około 25 mikrometrów. Jako odczynnik flotacyjny zbierający stosowano oleinian sodu produkcji British Drug Houses Ltd. Jako aktywatory flotacji stosowano chlorki metali produkcji POCH Gliwice o czystości cz. d. a. ($\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2). Do badań sporządzano wodne roztwory zbieracza i aktywatorów. Roztwór oleinianu sodu o stężeniu 5×10^{-5} M przygotowywano bezpośrednio przed pomiarami. Roztwory chlorków metali stosowano o stężeniach 10^{-4} M. Odpowiadało to stężeniom oleinianu i kationów aktywujących, jakie stosowano w doświadczeniach flotacyjnych.

Metodyka badań sorpcji.

Roztwór oleinianu sodu mieszano z roztworem soli danego metalu w stosunku $1:1$ i nastawiano pH tej mieszaniny na żadaną wartość. Naważkę węgla krzemu $0,6$ g wsypywano do 100 ml roztworu o odpowiednim pH i poddawano intensywnemu mieszanemu w czasie 1 godziny. Następnie węgiel krzemu odsączano, przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia zatrzymanego między ziarnami roztworu i taki nie suszony materiał stosowano do badania sorpcji.

Badania spektrofotometryczne metodą ATR IR

Badaną moką próbkę nanoszono na obie powierzchnie elementu germanowego, nakrywano bibułą filtracyjną i umieszczano w kuwecie pomiarowej, w której zapewniony był stały docisk materiału do powierzchni elementu refleksyjnego. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu Ge - powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła. Widma ATR w podczerwieni rejestrowano spektrofotometrem Pey Uhicam S2000 IR, wyposażonym w przystawkę ATR. Stosowano element refleksyjny z monokryształu germanu o parametrach $n=4$, $Q=45$ i $N=25$. Stosowano szczelinę 3 , stałą czasową 2 .

Wspomaganie komputerowe " on line "

Dla poprawy jakości widma oraz umożliwienia obróbki komputerowej zastosowano układ wspomagający do wielokrotnego numerycznego zapisu widm. Układ ten składa się z przetwornika analogowo-cyfrowego, który sprzęga tradycyjny spektrofotometr dyspersyjny z komputerem. Zastosowany program kompu-

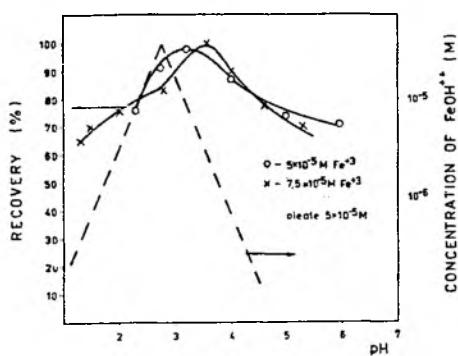
terowy pozwala na wykonanie szeregu operacji na widmach dla polepszenia ich jakości i czytelności. Najważniejsze z nich to uśrednianie widm z kilku pomiarów (9 rejestracji widma), odejmowanie tła, wygładzanie i aproksymacja liniowa. Bardzo ważną funkcją programonumerycznej obróbki widm jest możliwość odejmowania widm, powiększania otrzymanej różnicy, skalowanie w liczbach falowych oraz obliczanie intensywności pasm.

W przedstawionych badaniach korzystano z możliwości odejmowania widm. Od widma mokrej powierzchni SiC po sorpcji odejmowano widmo wody. po uprzedniej aproksymacji liniowej tych widm według przyjętych stałych punktów. Pozwala to na otrzymanie dobrych widm zaadsorbowanych związków posiadających charakterystyczne pasma w tym samym zakresie, w którym posiada je woda. Jakość uzyskanych w ten sposób widm można porównać z widmami uzyskiwanymi w spektrofotometrach fourierowskich.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

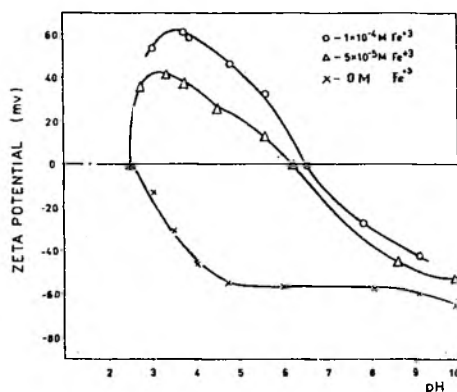
Badania spektrofotometryczne węgla krzemu w obecności jonów żelazowych i oleinianu sodu

Badania aktywującego działania jonów żelazowych przy flotacji SiC oleinianem sodu wskazują na wyraźne występowanie maksimum flotacji przy pH 3,5. W tym obszarze notuje się również maksimum występowania jonów Fe^{3+} w postaci hydroksy kompleksów $Fe(OH)_2^+$ i $FeOH^{++}$ [rys.1(2)]. Stąd nasuwał



Rys.1. Flotacja SiC oleinianem sodu ($5 \times 10^{-5} M$) w zależności od pH i stężenia jonów Fe^{3+}

Fig.1. Flotation of SiC with sodium oleate ($5 \times 10^{-5} M$) versus pH at various concentrations of Fe^{3+}

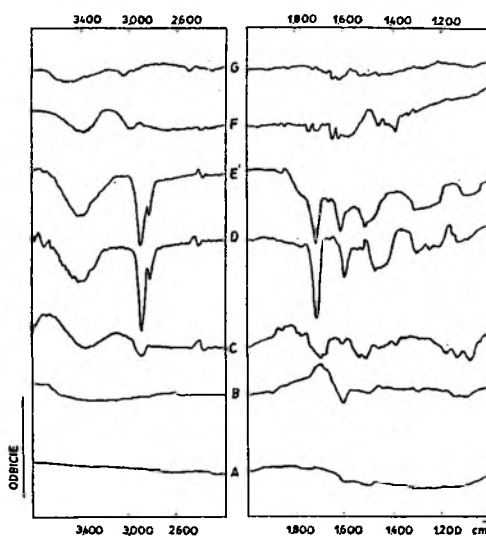


Rys.2. Zależność potencjału dzeta SiC od pH przy różnych stężeniach Fe^{3+}

Fig.2. Zeta potential of SiC versus pH at various concentrations of Fe^{3+}

się wniosek, że te kompleksy są odpowiedzialne za aktywację flotacji. Potwierdza również ten fakt zmiana ładunku powierzchniowego SiC (rys.2) w tym obszarze pH prawdopodobnie w wyniku sorpcji hydroksykompleksów. Dowodem bezpośrednim są jednak wyniki badań spektrofotometrycznych. Zarejestrowano widma próbek SiC po kontaktowaniu ich z oleinianem sodu i jonami Fe^{3+} przy różnych pH 2-5. Rejestrowano widma próbek mokrych, po czym odejmowano widmo wody. Otrzymane w ten sposób widma

różnicowe przedstawiono na rys.3. W interesującym nas zakresie pH 3-3,5 (DiE na rys.3) w zarejestrowanych widmach widoczne są pasma pochłaniania odpowiadające następującym liczbom falowym: 3400, 2900, 1700, 1590 oraz szerokie pasmo w zakresie 1400-1500 cm^{-1} . Pasma 3400 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grup OH- obecnych na powierzchni. Rozdzielone, dość intensywne pasmo w zakresie 2850-2900 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy C-H, należy przypisać grupom CH_2 i CH_3 występującym w oleinie. Również charakterystyczne dla soli kwasu oleinowego pasmo odpowiadające 1590 cm^{-1} pochodzi od asymetrycznych drgań grupy C=O, a szerokie pasmo w zakresie 1400-1500 cm^{-1} pochodzi od drgań nożycowych symetrycznych CH_2 . Ponadto w obu omawianych widmach widoczne jest pasmo przy 1700 cm^{-1} . Pochodzi ono od ugrupowania COOH kwasu oleinowego, a powstaje w wyniku drgań grupy karbonylowej. W pozostałych widmach uzyskiwanych w ten sam sposób tylko przy wartościach pH 2 i 2,5 oraz 4 i 4,5 (B i C oraz F i G na rys.3) nie obserwuje się charakterystycznych pasm pochłaniania. Stwierdzenie obecności grup hydroksylowych oraz oleinianu tylko w zakresie pH 3-3,5, czyli w obszarze, gdzie mamy do czynienia z maksymalnym stężeniem hydroksykompleksów żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i FeOH^{++} , wskazuje na ich adsorpcję na SiC umożliwiając z kolei adsorpcję zbieracza oleinianowego zgodnie ze znanym mechanizmem (6,12). Zaadsorbowany na węgliku krzemu oleinian poprzez hydrofobizację powierzchni umożliwia jego flotację.

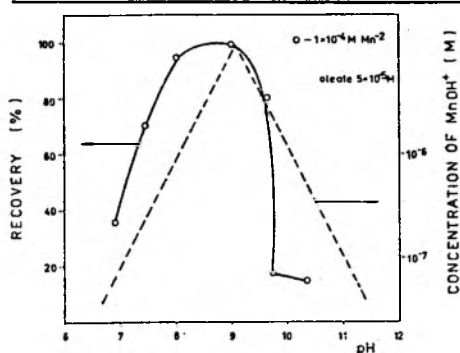


Rys.3. Widma powierzchni SiC po sorpcji z roztworu zawierającego oleinian sodu i FeCl_3 przy różnych wartościach pH

Fig.3. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and FeCl_3 . A- SiC before sorption, B-pH=2.0, C-pH=2.5, D-pH=3.0, E-pH=3.5, F-pH=4.0, G-pH=5.0

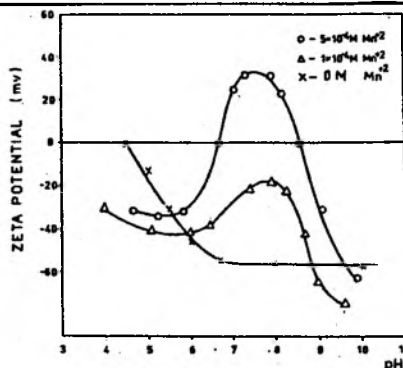
Badania spektrofotometryczne węgliku krzemu w obecności jonów manganowych i oleinianu sodu

Największą aktywację flotacji SiC jonami Mn^{++} obserwuje się w zakresie pH 8-9,5, czyli w obszarze największego stężenia hydroksy kompleksu MnOH^+ (rys.4). Również w tym zakresie pH obserwuje się zmianę znaku potencjału dzeta SiC w obecności jonów manganowych (rys.5)(2). Dlatego też w poszukiwaniu sorpcji MnOH^+ i oleinianu jako sprawców aktywacji flotacji SiC wykonano badania spektrofotometryczne w zakresie pH 8-9. Rysunek 6 przedstawia widma powierzchni SiC po sorpcji prowadzonej przy tych wartościach pH. Widmo D na (rys.6) jest widmem powierzchni SiC po sorpcji w roztworze o pH=9,5. W widmie występują charakterystyczne pasma pochłaniania pochodzące od grup CH_2 i CH_3 w zakresie 2900 cm^{-1} oraz powstające w wyniku drgań asymetrycznych grupy C=O pasmo pochłaniania charakterystyczne dla soli kwasu oleinowego. W przypadku oleinianu manganu występuje ono przy częstotliwości 1565 cm^{-1} . Pasma te jest w widmie D połączone z pasmem pochodzącym od drgań CH_2 nożycowych symetrycznych, które w oleinie odpowiadają zakresowi 1410-1460 cm^{-1} . W zakresie 3400



Rys.4. Flotacja SiC oleinianem sodu ($5 \times 10^{-5} M$) w zależności od pH w obecności Mn^{2+} ($1 \times 10^{-4} M$).
---- stężenie $MnOH^+$ dla $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$

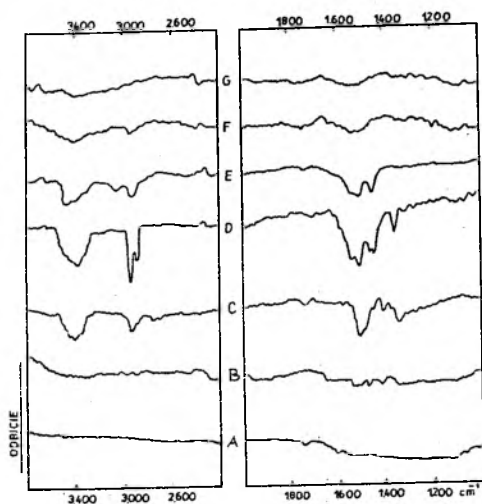
Fig.4. Flotation of SiC with sodium oleate ($5 \times 10^{-5} M$) versus pH in the presence of $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$.
---- concentration of $MnOH^+$ for $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$



Rys.5. Zależność potencjału dzeta od pH przy różnych stężeniach Mn^{2+}

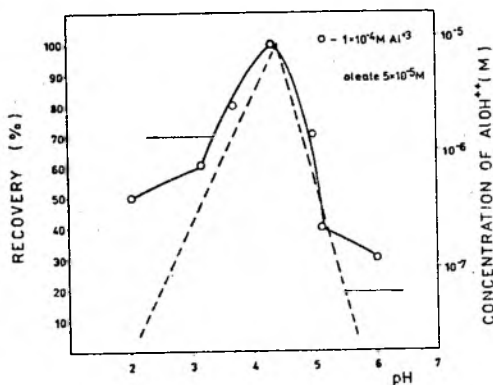
Fig.5. Zeta potential of SiC versus pH at various concentrations of Mn^{2+}

cm⁻¹ występuje pasmo pochłaniania charakterystyczne dla grupy OH. Dwa sąsiednie widma zarejestrowane przy pH 9 (rys.6 C) oraz przy pH=10 (rys.6 E) posiadają słabe pasma pochłaniania w wymienionych



Rys.6. Widma produktów sorpcji na SiC z rozwaru oleinianu sodu i $MnCl_2$. A- SiC przed sorpcją, B-pH=8,0; C-pH=9,0; D-pH=9,5; E-pH=10,0; F-pH=10,5; G-pH=11,0

Fig.6. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and $MnCl_2$. A- SiC before sorption, B-pH=8.0; C-pH=9.0; D-pH=9.5; E-pH=10.0; F-pH=10.5; G-pH=11.0

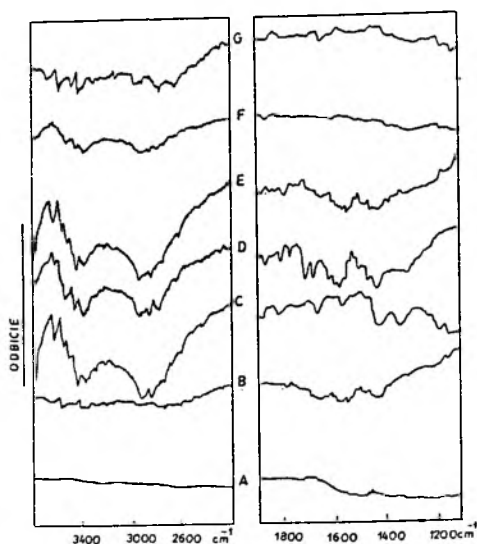


Rys.7. Flotacja SiC oleinianem sodu ($5 \times 10^{-5} M$) w funkcji pH w obecności Al^{3+} o stężeniu $1 \times 10^{-4} M$. --- stężenie $AlOH^{2+}$ dla $1 \times 10^{-4} M Al^{3+}$

Fig.7. Flotation of SiC with sodium oleate ($5 \times 10^{-5} M$) versus pH at Al^{3+} concentration of $1 \times 10^{-4} M$.
---- concentration of $AlOH^{2+}$ for $1 \times 10^{-4} M Al^{3+}$

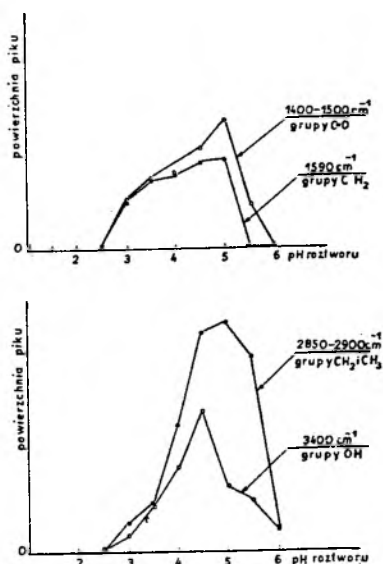
zakresach. W pozostałych widmach B (przy pH=8) oraz F i G (przy pH=10,5 i 11) nie występują pasma pochłaniania w żadnym zakresie częstotliwości.

Zaobserwowana adsorpcja występuje więc w zakresie pH 9-10 z maksimum przy pH=9,5 co pokrywa się całkowicie z obszarem występowania hydroksykompleksów $MnOH^+$ i maksymalnej aktywacji flotacji węgla krzemu.



Rys. 8. Widma produktów sorpcji na SiC z roztworu oleinianu sodu i $AlCl_3$. A- SiC przed sorpcją B- pH=3.5, C- pH=4.0, D- pH=4.4, E- pH=5.0, F- pH=5.5, G- pH=6.0

Fig. 8. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and $FeCl_3$. A- SiC before sorption, B- pH=3.5, C- pH=4.0, D- pH=4.5, E- pH=5.0, F- pH=5.5, G- pH=6.0



Rys. 9. Zależność powierzchni pików od pH roztworu zawierającego jony Al^{3+}

Fig. 9. Peaks area - pH relationship for the solution containing Al^{3+}

Badania spektrofotometryczne węgla krzemu w obecności jonów glinu i oleinianu sodu

Podobnie jak jony żelaza i manganu, jony glinu wykazują zdolność aktywacji flotacji węgla krzemu, tylko że w zakresie pH -3,5-5,5(2). W tym też zakresie hydroksykompleksy glinu $AlOH^{++}$ i $Al(OH)_2^+$ osiągają najwyższe stężenie w roztworze (rys. 7). Na rys. 8 przedstawiono widma zarejestrowane po sorpcji na SiC z roztworu oleinianu sodu w obecności $AlCl_3$ w zakresie pH 3,5-6. W widmach D i E zarejestrowanych przy pH 4,5 i 5,0 widoczne są wyraźne pasma pochłaniania charakterystyczne dla oleinianu w zakresie 1420 cm^{-1} , $1520 - 1710\text{ cm}^{-1}$ oraz 1710 cm^{-1} . Po stronie wyższych częstotliwości występują pasma pochłaniania charakterystyczne dla oleinianu przy $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$, w widmach zarejestrowanych przy pH 4,5, 5,0 oraz 5,5 (rys. 8 C, D, E, F), a także pasma pochłaniania pochodzące od grup hydroksylowych w

zakresie 3380 - 3500 cm^{-1} . Tu również obserwuje się widma charakterystyczne dla oleinianu i grup OH przy pH, w którym następuje aktywacja flotacji węgla krzemu jonami glinu.

Półilościowa ocena wyników adsorpcji.

Technika ATR nie jest metodą ilościową, dlatego też nie można określić na podstawie widm ATR IR ilości produktów zaadsorbowanych na powierzchni. Pomimo to można jednak się pokusić przynajmniej o przybliżone oszacowanie wielkości adsorpcji. Czyni się to zazwyczaj przez obliczanie stosunku intensywności interesujących pasm absorpcyjnych lub też przez obliczanie powierzchni pików tych pasm. W tej pracy została zastosowana ta druga metoda. Chodziło tu zwłaszcza o ocenę intensywności widm oleinianu i grup hydroksylowych w tych zakresach pH, w których obserwuje się aktywację flotacji węgla krzemu i gdzie występują hydroksykompleksy aktywujących jonów.

Obliczono powierzchnię pasm absorpcyjnych o częstości w zakresie 1400 - 1500 cm^{-1} (grupy C=O) i 1590 cm^{-1} (grupy CH_2) oraz 2900 cm^{-1} (grupy CH_2 i CH_3) i 3400 cm^{-1} (grupy OH) z widm zarejestrowanych po sorpcji przy różnych wartościach pH roztworów charakterystycznych dla występowania aktywacji flotacji SiC.

Pomiary wykonano dla widm SiC po sorpcji z roztworu oleinianu (5×10^{-5} M) w obecności w roztworze jonów aktywujących Al^{3+} . W tych bowiem widmach można oddzielić poszczególne pasma absorpcyjne. Powierzchnię pasm wyznaczoną metodą planimetrowania naniesiono na rys.9. Jeśli porównamy wyniki flotacji SiC w zakresie pH, w którym obserwuje się aktywację flotacji oraz maksymalne stężenie hydroksykompleksów jonów Al^{3+} (rys.7) z wielkością powierzchni pasm charakterystycznych widm (rys.9), to zauważymy, że intensywność widm charakterystycznych dla oleinianu, jak i dla grup hydroksylowych, pokrywa się dokładnie z aktywnością flotacyjną SiC oraz maksimum występowania hydroksykompleksów aktywujących glinu. Przedstawione wyniki potwierdzają proponowany mechanizm aktywacji flotacji węgla krzemu kationami metali wielowartościowych przy stosowaniu jako zbieracza oleinianu sodu, w którym aktywacja następuje w wyniku adsorpcji hydroksykompleksów w formie MeOH^+ w charakterystycznym dla danego jonu zakresie pH, umożliwiając przyłączenie oleinianu powodującego hydrofobizację jego powierzchni, a w efekcie flotację.

LITERATURA

1. Iskra J., Krehut J., Flotacja węgla krzemu przy zastosowaniu zbieraczy anionowych i kationowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo*, z.190, 113-126, 1990.
2. Iskra J., Wpływ kationów wielowartościowych na flotację węgla krzemu oleinianem sodu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22, 33-41, 1990.
3. Fuerstenau M.C., Elgilani D. A.; *Trans. AIME*, 235, 465, 1966.
4. Cooke S. R. B., Digre M.; *Trans. AIME*, 184, 299, 1965.
5. Fuerstenau M. C., Rice D. A.; *Trans. AIME*, 241, 453, 1968.
6. Palmer B. R., Gutierrez G. B., Fuerstenau M. C.; *Trans. AIME*, 258, 257, 1975.
7. Nyquist R.A., Kagel R. O.; *Infrared Spectra of Inorganic Compounds.*, *Chem. Phys. Res. Lab. Midland, Michigan*, A. P. 1971.

8. Feng Z. C., Maskarenkas A. J., Choyke W. J., Powell J. A., *Journal Appl. Phys.*, 64, 6, 1988.
9. Kammori O., Sato K., Kurosawa F., *Japan Analyst*, 17, 1270, 1968.
10. Tskhai V. A., Geld P. V., *J. Inorg. Chem.*, 14, 10, 1969.
11. Srivastava O. K., Sekko E. A., *J. Chem.*, 45, 585, 1967.
12. Peterson H. D., Fuerstenau M. C., Rickard R. S., Miller J. D., *Trans. AIME*, 232, 389, 1965.

Iskra J., Raszka K., Spectrophotometric investigation of the activation of silicon carbide flotation, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25 (1992) 69-76. (Polish text)

The paper presents the results of spectrophotometric investigation of sodium oleate adsorption on silicon carbide in the presence of multivalent metallic cations, applying the ATR IR technique with computer spectrum processing. The spectra analyses indicate the presence of visible bands of OH and COOH groups in the pH ranges where the hydroxy complexes MeOH^+ and MeOH^{++} of the particular ions reach the highest concentration in the solution. Correlation of these results with the flotation activity, zeta potential and metallic ion adsorption on the SiC confirms the suggested mechanism of activation of silicon carbide flotation with sodium oleate by means of hydroxy complexes MeOH^+ and MeOH^{++} adsorption.

Teresa FARBISZEWSKA*
Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**

BIOEKSTRAKCYJA SIARKI Z WĘGLA BRUNATNEGO: WPLYW pH PŁYNU ŁUGUJĄCEGO

Zbadano wpływ pH płynu ługującego na intensyfikację procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego. Wykazano, że w płynie ługującym o pH 1,0 wylugowaniu uległo 60% S zawartej w węglu brunatnym.

WPROWADZENIE

Prowadząc dalsze badania nad bioekstrakcją siarki z węgla brunatnego, jednego z podstawowych źródeł energii w ostatnich czasach [6], postanowiono zbadać wpływ kwasowości płynu ługującego na wydajność procesu. We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że proces bakteryjnego ługowania węgla brunatnego musi być poprzedzony obróbką wstępną [6], w czasie której zostają usunięte związki zasadowe, pochodzące ze złoza. Obróbka ta wydawała się być konieczna, gdyż proces bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego prowadzony był przy użyciu szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans*, których wzrost przebiega najintensywniej przy pH 1,8 -2,2 [1-5]. Wprowadzanie węgla brunatnego do płynów ługujących o pH >1,5 powodowało gwałtowny wzrost pH układów i zahamowanie wzrostu bakterii. Stosowanie wstępnej obróbki węgla wyeliminowało to zjawisko. Wprowadziło jednak dodatkową operację w procesie ługowania [6].

Analiza warunków rozwoju bakterii *T. ferrooxidans* i *T. thiooxidans* [9,10,13-15,17] zasugerowała możliwość stosowania płynu ługującego o pH znacznie niższym od optymalnego dla wzrostu stosowanych bakterii.

Celem przedstawionych badań był taki dobór wartości pH płynu ługującego, jaka wyeliminuje prowadzenie obróbki wstępnej, co w efekcie spowodowałoby znaczne uproszczenie procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

MATERIAŁY I METODY

W przedstawionych badaniach stosowano węgiel brunatny z odkrywkowej kopalni węgla brunatnego w Turossowie o zawartości siarki ogólnej 0,8% i uziarnieniu 1,0-0,4 mm. Proces ługowania prowadzono przy współudziale autochtonicznych szczepów bakterii *T. thio-*

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

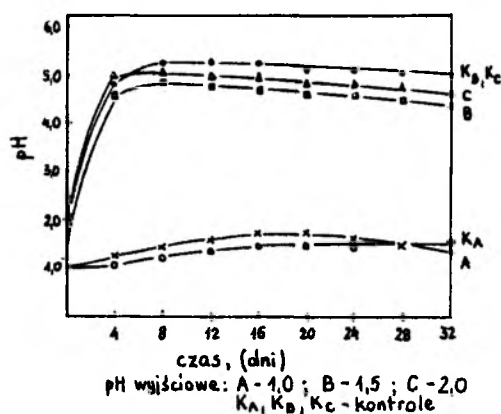
** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, 45-365 Opole

okładans T 1-87 i T.ferrooxidans F7-87, hodowanych odpowiednio w pożywkach Waksmana [18] i Silvermana-Lundgrenna [17].

Badanie prowadzono w kolbach Erlenmajera o pojemności 250 cm³, w potrójnych układach pomiarowych, którym odpowiadały potrójne bezbakteryjne układy kontrolne, zawierające tymol jako substancję bakteriostatyczną. We wszystkich przypadkach płynem ługującym była woda destylowana, zakwaszona kwasem siarkowym. Płyn ługujący w układach bakteryjnych zawierał 20% mieszaniny aktywnych hodowli bakterii zmieszanych w stosunku T1-87:F7-87 równym 1:1, zawierających 10⁹ komórek w 1cm³. Płyn ługujący w układach kontrolnych nie zawierał hodowli bakterii. Do kolb pomiarowych wprowadzano po 20g węgla brunatnego i po 100cm³ płynu ługującego, którego wyjściowe pH wynosiło odpowiednio 1,0; 1,5 i 2,0. Procesy prowadzono przez 32 dni w temperaturze 20°C, oznaczając co 4 dni pH płynu ługującego, ilość tlenu pobieranego przez bakterie zawarte w 1cm³ płynu w czasie 1h, (którą przyjęto za miarę aktywności biologicznej bakterii w badanym procesie) oraz zawartość w płynie ługującym jonów Fe²⁺, Fe³⁺, i SO₄²⁻.

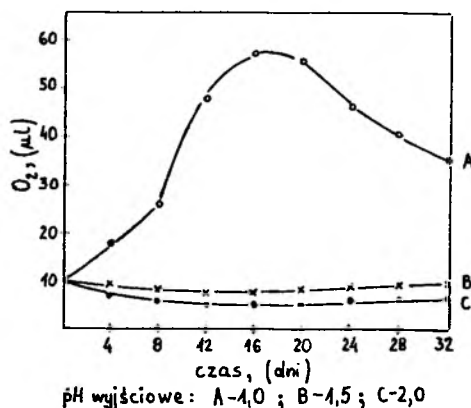
WYNIKI I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rys.1. przedstawiono zmiany pH płynów ługujących w czasie trwania procesów ługowania. Z przebiegu krzywych wynika, że w płynie ługującym o wyjściowym pH=1,0 kwasowość w układzie kontrolnym w pierwszych czterech dniach jest stała, w następnych 4



Rys.1. Zmiana pH płynu ługującego w czasie procesu ługowania

Fig.1. pH change of the leaching medium in the course of the leaching process



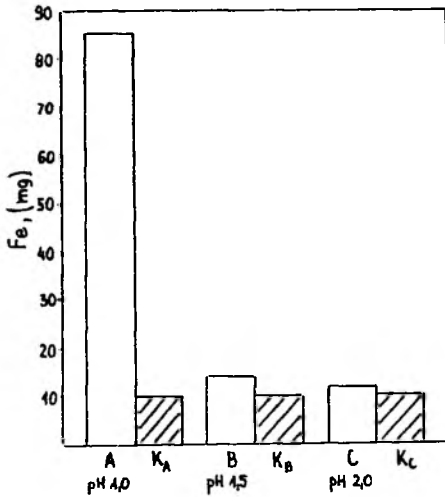
Rys.2. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla

Fig.2. Biological activity of bacteria during the lignite leaching process

dniach maleje do 1,2 i dalej stopniowo maleje do wartości 1,5, a w układzie bakteryjnym w pierwszych 15 dniach maleje do wartości 1,8, a następnie minimalnie wzrasta. Przebieg zmiany pH płynu ługującego w czasie trwania procesu jest w tym przypadku charakterystyczny dla procesów ługowania prowadzonych przy współdziałaniu bakterii rodzaju

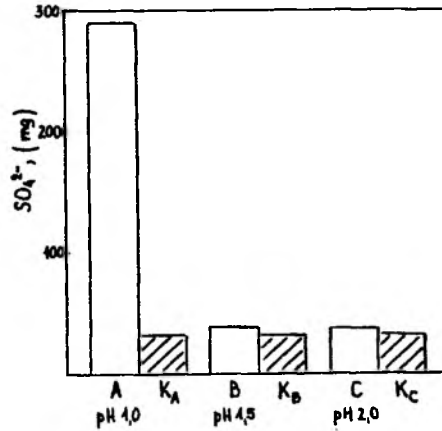
Thiobacillus. W układzie, w którym użyto płynu ługującego o wyjściowym pH=1,5 i 2,0, w pierwszych 4 dniach trwania procesu następował gwałtowny wzrost pH do wartości około 5,0 i w układach bakteryjnych po 16 dniu trwania procesu obserwowano minimalny spadek pH.

Rys.2. przedstawia zmianę aktywności biologicznej bakterii podczas ługowania węgla brunatnego w zależności od pH wyjściowego płynu ługującego. Z przebiegu krzywych wynika, że w płynie ługującym o pH wyjściowym 1,0 aktywność biologiczna bakterii wzrasta osiągając maksimum w 16 dniu trwania procesu, natomiast w płynie ługującym o wyjściowym pH 1,5 i 2,0 aktywność biologiczna początkowo spada i dopiero około 16 dnia trwania procesu minimalnie wzrasta.



Rys.3. Wpływ pH płynu ługującego na bioekstrakcję żelaza z węgla brunatnego

Fig.3. The effect of pH of leaching medium on the bioextraction of iron from lignite



Rys.4. Wpływ pH płynu ługującego na bioekstrakcję SO_4^{2-} z węgla brunatnego

Fig.4. The effect of pH of leaching medium on bioextraction of SO_4^{2-} from lignite

Całkowita ilość żelaza wylugowana z 20g próbki węgla brunatnego w 32-dniowym procesie przedstawiono na rys.3. Z wykresu wynika, że proces bakteryjnego ługowania zachodził jedynie w płynie ługującym o wyjściowym pH 1,0 i bioekstrakcji uległo 60% S zawartej w węglu. W pozostałych płynach ługujących, podobnie jak w układach kontrolnych, wylugowaniu uległo około 7% S i było to ługowanie chemiczne.

Na rys.4. przedstawiono wzrost zawartości jonów siarczanowych w płynach ługujących po 32 dniach trwania procesu. Wyniki przedstawione na rysunku potwierdzają 60% bioekstrakcję siarki w układzie z płynem ługującym o wyjściowym pH=1,0.

Oceniając wpływ wyjściowej kwasowości płynu ługującego na przebieg bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego stwierdzono, że płyn ługujący o wyjściowym pH 1,0 jest odpo-

wiedni do prowadzenia procesu bakteriynego ługowania. Proces ten rozpoczyna się w pierwszych 8 dniach jego trwania, następuje wtedy wyraźny wzrost aktywności biologicznej bakterii (rys.2), a pH układu spada do wartości w granicach 1,3 +1,4 (rys.1.), która jest odpowiednia dla wzrostu stosowanych szczepów bakterii [3,5,7,8]. Stosowanie tego płynu eliminuje równocześnie wcześniejszy proces obróbki wstępnej węgla brunatnego prowadząc do wylugowania 60% S zawartej w węglu. Stosowanie płynów o wyższym pH wymaga wcześniejszej wstępnej obróbki węgla brunatnego, polegającej na usunięciu zasadowotwórczych składników skały płonej, gdyż gwałtowny spadek kwasowości układów (rys.1) powoduje zupełne ustanie procesów życiowych bakterii (rys.2.) i obserwowane w tych układach wylugowanie to wyłącznie proces chemiczny (rys. 3. i 4.).

LITERATURA

1. Brock T.D. The Genus *Sulfolobus*, in: "Terrestrial Microorganisms and Life at High Temperatures", Springer-Verlag, 1978, p.118-179.
2. Farbiszewska T., Cwalina B., Wilczok T., Nowak A. Bakteryjne ługowanie tytanu z odpadów po przeróbce węgla brunatnego, *Rudy i Metale*, 33, 6, 1988, p.210-213.
3. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Izolowanie bakterii siarkowych z wód gruntowych i nadkładu Okręgu Turoszowskiego, *Rudy i Metale*, 33, 11, 1988, p.422-424.
4. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Ługowanie tytanu z odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego przy współudziale bakterii siarkowych wyizolowanych z Okręgu Turoszowskiego, *Rudy i Metale*, 34, 1, 1989, p.8-10.
5. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Adaptacja szczepów bakterii siarkowych wyizolowanych z Okr. Turoszowskiego do materiału ługowanego, *Rudy i Metale*, 34, 12, 1989, p.421-424.
6. Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T. Bloekstrakcja siarki z węgla brunatnego. Wpływ ziarnistości węgla i temperatury na wydajność procesu, *Fizykochemiczne problemy mineralurgii*, 24, 1991, p.83-95.
7. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A. Farbiszewska-Bajer J. Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego, V etap CPBP 03.08., (Sprawozdanie), Opole, 1990.
8. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A. Farbiszewska-Bajer J. Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji gór. i spalaniu węgla brunatnego, IV etap CPBP 03.08., (Sprawozdanie) Opole, 1989.
9. Gormely L.S., Duncan D.W. Estimation of *Thiobacillus ferrooxidans* concentrations, *Can.J.Microbiol.*, 20 (1974) 1953-55.
10. Karavaiko G.J., Kuznecov S.J., Golomzik A.J. Rola mikroorganizmów w procesach ługowania metali z rud, Izd. Nauka, Moskwa 1972 (w języku rosyjskim).
11. Kotełko K., Sedlaczek L., Lachowicz T.M. *Biologia bakterii*, PWN W-wa 1979.
12. Kunicki-Goldfinger G.I. *Życie bakterii*, PWN, Warszawa 1982.
13. Landesman J., Duncan D.W., Walden C.G. Oxidation of inorganic sulfur compounds by washed cell suspensions of *Thiobacillus ferrooxidans*, *Can.J.Microbiol.*, 12, 1966, p.957-963.
14. Pivovarova T.A., Karavaiko G.J. Rola *Thiobacillus thiooxidans* w bakteriynym ługowaniu, *Mikrobiologija*, 43, 1974, p.282 (w języku rosyjskim).

15. Pivovarova T.A., Karavaiko G.J. O funkcji powierzchniowych struktur membranowych *Thiobacillus thiooxidans*, *Mikrobiologija*, 44, 1975, p.209-271 (w języku rosyjskim).
16. Sand W. Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values, *Biogeochem.Vol.7.No3*, 1989,
17. Silverman M.P., Lundgren D.G., 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields, *J.Bacteriol.*77.
18. Waksman S.A., Starkey R.L., 1923. On the growth and respiration of sulphur-oxidizing bacteria, *J.Gen.Physiol.*, p.285.

Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., 1992, Bioextraction of sulphur from lignite: pH effect of the leaching medium, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 77 - 81 (Polish text).

The effect of pH of the leaching medium on the intensification of bioextraction of sulphur from lignite was investigated. It was shown that in the leaching medium of pH 1.0 about 60% of sulphur can be extracted from lignite.

*Beata CWALINA **
*Teresa FARBISZEWSKA ***
*Zofia DIERŻEWICZ **

THE INFLUENCE OF BACTERIA AND PARTICLE SIZE OF COAL PYRITES ON THE YIELD OF METALS BIOEXTRACTION

The influence of bacteria and break-up of the material leached on the effectiveness of metals extraction from coal pyrites was studied. *T.ferrooxidans* and *T.thiooxidans* strains isolated from underground mine waters and from leached coal pyrites caused a greater yield than the almost unidentified mixture of autochthonous *Thiobacillus* bacteria, but results were not considerably different. Results point to the possibility of conducting leaching processes using "raw" coal pyrites, not subjected to additional breaking up.

INTRODUCTION

Utilization of wastes which degrade natural environment has become an urgent problem in a large number of countries [1-3]. The technologies of utilizing and detoxifying waste substances applied nowadays are, however, in many cases, too expensive and rather ineffective. As a result, new methods enabling possibly complex and least expensive waste management are being searched for. One of the most effective methods of managing wastes seems to be the one employing bacterial leaching. Investigations into the use of *Thiobacillus* sulphur bacteria, and especially *Thiobacillus ferrooxidans* species, are being conducted with a view to utilizing various metalliferous wastes [3-6].

An attempt has been also made to use these bacteria to render the so-called coal pyrites harmless. They constitute one of the most onerous power station wastes containing considerable amount of sulphur in the form of metal sulphides. The atmospheric oxygen and rain water interact with the dumping grounds causing oxidation of sulphides. As a result of this process, a considerable amount of sulphuric acid is formed, which causes strong acidification of soil and underground waters. Equally unfavorable phenomenon is the penetration into waters and soil of a large number of metals including heavy metals, which accumulate in plants grown in surrounding fields. Consequently, multidirectional investigations are conducted aiming at utilization of these wastes which entails their simultaneous detoxification. This was also the objective of experiments carried out with regard to bacterial leaching of coal pyrites [7-9].

The paper presents the effect of bacteria and break-up of the material leached on the yield of the leaching process.

* Śląska Akademia Medyczna. Katedra Biochemii i Biofizyki, 41-200 Sosnowiec.

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

MATERIALS AND METHODS

Investigated were coal pyrites from the Siersza Power Station in Poland. Leaching processes were conducted at the presence of active museum (model) strains of F26-77 *T.ferrooxidans* and T29-77 *T.thiooxidans* isolated from underground mine waters and adapted to the material leached [9], *T.ferrooxidans* strain isolated from the material leached [7], and also in the presence of mixture of autochthonous sulphur bacteria of the genus *Thiobacillus*. A modified 5K nutrient medium according to Silverman and Lundgren [10] with reduced Fe^{2+} ion content (from 9.0 to 5.0 g/dm³) was used. Coal pyrites fractions: <0.3mm, 0.5-0.31mm, 5.0-0.51mm and 10.0-5.1mm were applied in the experiments. Prior to the leaching process, the pyrite samples were sterilized in a drier at temp. of 100°C for one hour for three consecutive days.

The experiments were conducted in three parallel series in Erlenmeyer flasks during 30 days. The density of the pulp used was 5% by weight and volume. The systems were inoculated with bacteria until the number of 10⁶ of cells in 1cm³ of the leaching liquid was obtained. At the same time, leaching was conducted in sterilized systems without bacteria and with thymol as a bacteriostatic substance. Mineralogical analysis was carried out by use of Rigaku X-ray diffractometer, employing the rays $\lambda_{Cu, \alpha}$ and nickel filter. The metals content in coal pyrites and leaching solutions was determined by absorption atomic spectroscopy method using Carl Zeiss-Jena spectrophotometer AAS-3. Total iron content in the solutions was determined by colorimetric method with rhodanate. Measurements of pH were carried out using MERA-ELWRO pH-meter N-517 with combined electrode.

RESULTS

Mineralogical analysis of the leached coal pyrites has shown that the material discussed contains pyrite FeS_2 with admixture of marcasite of the same chemical formula but different structure, sphalerite ZnS , quartz SiO_2 and inconsiderable amount of kaolinite $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ (Fig.1). The results of the chemical analysis point to much greater complexity of this material. Other components occur, however, in smaller amounts, as shown in table 1. Except sulphur, iron, silicon, aluminum and magnesium, the remaining analyzed elements do not appear in the leached materials in amount greater than 1%.

The analysis of acidity changes in distilled water and 5K liquid during the process of chemical leaching demonstrated that the coal pyrites under investigation were of acid nature. This was first of all proved by the drop of pH (from pH 6.1 to pH 4.97) in the system containing wastes and distilled water (Fig.2). They can then be utilized as raw material in the processes of acid bacterial leaching.

The results of the investigations of the effect of the break-up on the effectiveness of leaching coal pyrites are shown in table 2 as a percentage leached of chosen metals from wastes of different break-up.

Table 1. Content of selected elements
in coal pyrites

Element	Content in material [g/kg]	
	range	mean value
Al	52.7 - 57.1	54.9
Cu	0.16 - 0.26	0.21
Fe	125.0 - 148.0	136.5
Mg	36.2 - 44.7	40.4
Mn	1.25 - 1.47	1.36
Mo	0.06 - 0.07	0.07
Pb	0.19 - 0.2	0.2
S	236.0 - 306.0	271.0
Si	83.3 - 97.7	90.5
Zn	1.7 - 2.1	1.9
ash, %		72.3

Pi - pyrite
Ma - marcasite
Sf - sphalerite
Q - quartz
Ka - kaolinite

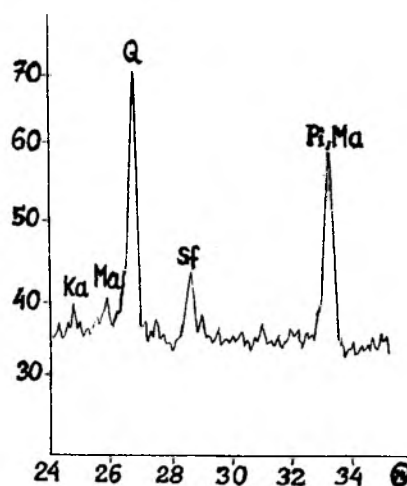
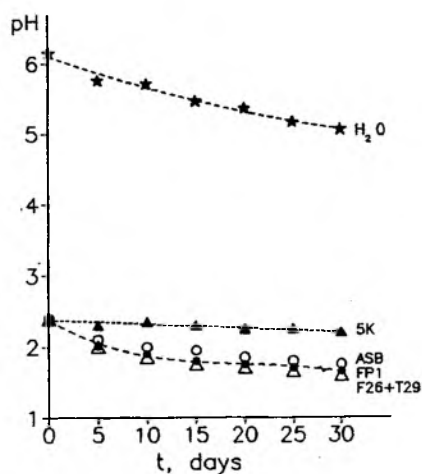


Fig.1. Mineral composition
of coal pyrites

Fig.2. pH changes during chemical
and bacterial leaching of coal
pyrites: 5K - sterile 5K solu-
tion (control) without bacte-
ria; F26 + T29 - 5K inoculated
with mixture (1:1) of bacteria
T. ferrooxidans F26-77 and
T. thiooxidans T29-77; FP1 - 5K
inoculated with T.ferrooxidans
FP1-87; H₂O - distilled water.



It was found that extraction yields of particular metals in both chemical and bacterial leaching processes were considerably diversified. In the leaching processes occurring in control 5K solutions without bacteria, the leaching of metals from pyrites was slightly affected by the break-up. The greatest efficiency was found at <0,3mm size. In bacterial leaching with the presence of mixture (1:1) of F26-77 T.ferrooxidans

Table 2. The effect of the break-up on the effectiveness of leaching metals from coal pyrites

Metal	Percent of metals leached from coal pyrites							
	< 0,3 mm		0,5 - 0,31 mm		5,0 - 0,51 mm		10,0 - 5,1 mm	
Bacteria	-*	F26+T29	-*	F26+T29	-*	F26+T29	-*	F26+T29
Zn	14,0	55,0	10,0	45,0	8,0	44,0	8,0	41,0
Al	24,0	64,0	23,0	32,0	27,0	31,0	27,0	41,0
Mn	11,0	100,0	11,0	93,0	11,0	68,0	10,0	40,0
Cu	30,0	60,0	31,0	63,0	30,0	61,0	29,0	50,0
Mo	10,0	90,0	9,0	77,0	9,0	75,0	7,0	62,0
Pb	16,0	32,0	14,0	26,0	12,0	19,0	12,0	22,0
Fe	10,0	58,0	7,0	46,0	7,0	45,0	8,0	45,0

where: * - sterile control without bacteria;
 F26 + T29 - mixture (1:1) of bacteria *T.ferrooxidans* F26-77
 and *T.thiooxidans* T29-77

Table 3. The effect of bacteria on the effectiveness of metals leaching from coal pyrites

Metal	Yield of leaching of metals in solutions [%]			
	Sterile 5K (control)	5K+F26-77 +T29-77	5K + ASB	5K + FP1-87
Fe	14.5	60.0	58.9	59.1
Al	22.1	64.8	66.1	67.0
Zn	8.0	57.2	56.1	58.0
Mo	10.0	96.1	74.1	86.0
pH ₀ =2,4	2.2	1.60	1.75	1.65

where: 5K - modified nutrient medium 9K, with reduced Fe²⁺
 content (from 9,0 to 5,0 g/dm³);
 F26-77 and FP1-87 - *T.ferrooxidans* strains;
 T29-77 - *T.thiooxidans* strain;
 ASB - autochthonous sulphur bacteria

and T29-77 *T.thiooxidans* model strains, the effect of break-up on the metal bio-extraction was evident. Also in this case, the greatest leaching yield was found to occur at <0.3mm size, the effect being however multiplied by the presence of the bacteria (table 2).

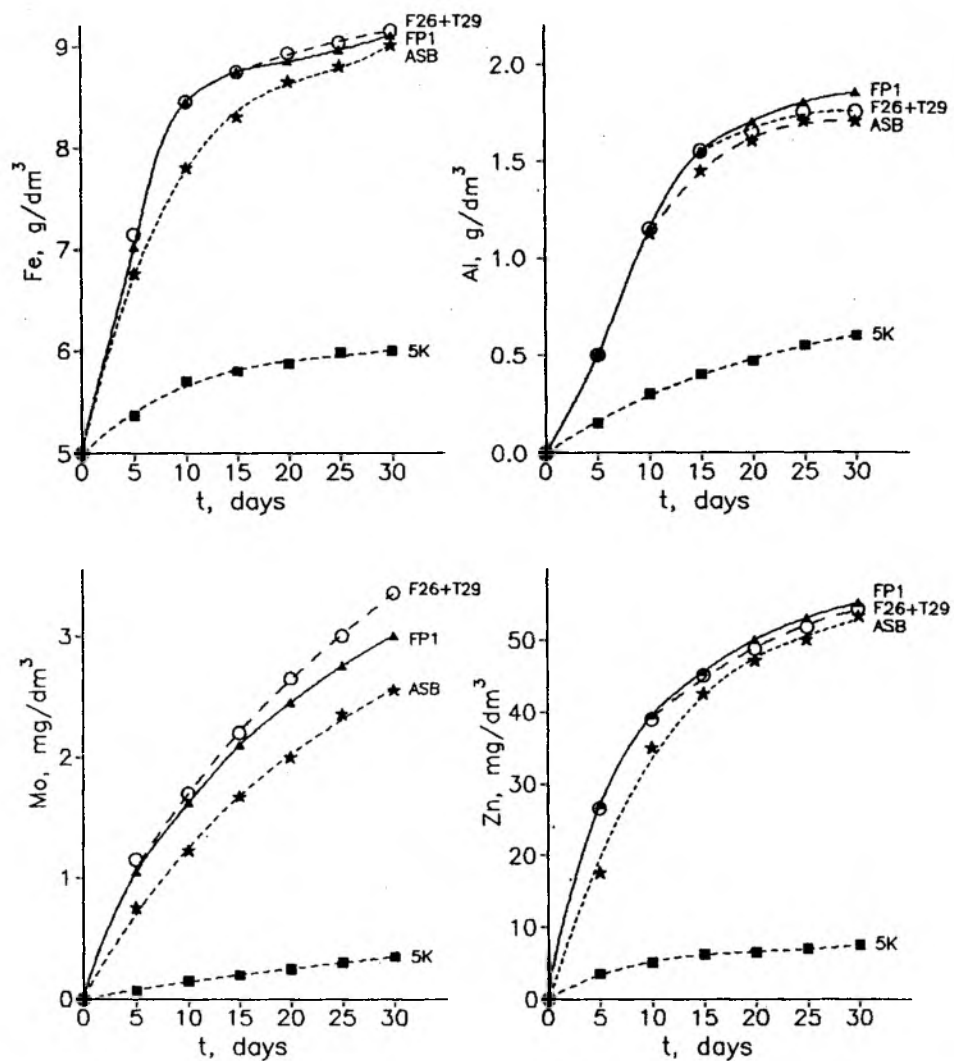


Fig. 3. Concentration of metals in leaching solutions during chemical and bacterial leaching of coal pyrites: 5K - sterile 5K solution (control) without bacteria; F26+T29 - 5K inoculated with mixture (1:1) of bacteria *T.ferrooxidans* F26-77 and *T.thiooxidans* T29-77; FP1 - 5K inoculated with *T.ferrooxidans* FP1-87.

The investigation results of the influence of various bacteria strains on the pH changes in leaching solutions as well as on the dynamics of leaching metals from coal pyrites are presented in figures 2 and 3. The bioextraction yields of iron, aluminium, zinc and molybdenum during the processes occurring in a sterile 5K solution and solutions inoculated with bacteria were compared in table 3. The latter solutions contained: autochthonous FP1-87 *T.ferrooxidans* strain, mixture (1:1) of model strains F26-77 *T.ferrooxidans* and T29-77 *T.thiooxidans* and mixture of *Thiobacillus* autochthonous bacteria. Clear intensification of the process in the presence of the aforesaid bacteria was found, but the differences in the effectiveness of leaching particular metals with their help were not considerable. Autochthonous FP1-87 *T.ferrooxidans* strain makes it possible to attain process yield approximating that obtained in the presence of F26-77 *T.ferrooxidans* and T29-77 *T.thiooxidans* model species mixture. In both systems the process was carried on with a slightly greater effectiveness than in the presence of almost unidentified mixture of autochthonous *Thiobacillus* bacteria. The above observations confirm the changes in pH of leaching solutions, the drop of pH in the system containing the latter being the least.

DISCUSSION

The origin and development of biohydrometallurgy are connected with the shortage of non-ferrous metals in a large number of countries [4]. The possibility of utilization of *Thiobacillus* bacteria, mainly *T.ferrooxidans* species, for the purpose of recovering metals from different sulphur minerals and other materials in which metal content is often lower than 1%, is one of the more interesting trends in the development of methods concerned with processing poor metalliferous raw materials and wastes containing metals [1-6]. *T.ferrooxidans* is especially suitable for this type of processes due to its considerable ability to adapt to environment conditions, especially to high concentration of metals [4,6,11-13]. However, it was found that the data concerning the toxicity of the same metal with regard to *T.ferrooxidans* are considerably differentiated. This is due to the fact that the adapting ability of the particular bacteria species is conditioned by their former existence or even by the prehistory of their existence [4,11,12]. Deriving energy from oxidizing ferrous ions as well as sulphur and its inorganic compounds *T.ferrooxidans* exist, first of all, in environments containing sulphides, mainly pyrite. The differentiation in the chemical nature of these habitats is the reason of the occurrence in natural environment of a large number of mutants of this species, essentially differing in biological activity. Due to this fact as well as chemical differentiation in the materials subjected to leaching, parameters of each new process are selected for it separately, basing on the results of laboratory tests. This applies also to the choice of microorganisms useful in the process.

The results of leaching metals from waste coal pyrites by means of model strains of F26-77 *T.ferrooxidans* and T29-77 *T.thiooxidans* sulphur bacteria, subjected

to the process of adaptation to material leached, as well as FP1-87 *T.ferrooxidans* strain isolated from coal pyrites, and also by a mixture of autochthonous *Thiobacillus* bacteria, have demonstrated that the effects obtained in these experiments were not as differentiated as was the case during the leaching of wastes resulting from mine extraction and burning brown coal [14]. In the latter investigations autochthonous *T. ferrooxidans* and *T. thiooxidans* strains readapted to the material leached and made it possible to attain higher yields of metal bioextraction than the model strains subjected to adaptation process. From the data obtained in this paper it follows that it is not advisable to give priority to autochthonous bacteria over model ones in leaching coal pyrites. This may be due to the fact that model bacteria strains were isolated from underground mine waters, which, when flowing through geological formations of rock mass, must have come across inclusions of pyrite and other sulphides accompanying carbon deposits.

It is widely known that important increase in leaching yield can be reached by the reduction of particle size of material being leached, especially when there is a material of low porosity [4, 6]. This effect is due to spreading of surface area which is submitted to biodegradation processes.

Data obtained from the investigations of the effect of break-up on the bioextraction yield of metals from leached wastes point to the possibility of its increase by applying materials of considerable size reduction (<0.3mm). It was likewise found that the process can be also quite effective in the event of grain being larger (to 10 mm), which suggests the possibility of conducting it using "raw" pyrites, not subjected to additional break-up. Relatively high efficiency of leaching under this conditions could be connected with high porosity of material leached [7].

Although it is not possible, at the present stage of knowledge of the analysed process, to draw any further conclusions concerning its application, the literature data available now, pointing to the growing interest in the possibility of utilizing the biometallurgical processes to recover metals from various waste materials [1-6, 15-17], suggest usefulness of further investigations in this field. Nevertheless, the application of bacterial leaching is justifiable if there is an utilization both for solid residues and the solutions formed in the leaching processes.

This work was financially supported by the Silesian Medical Academy

REFERENCES

1. Guthrie R.K., Davis E.M., 1985. Biodegradation in effluents. *Advances in Biotechnological Processes*. 5: 149-192.
2. McCarty P.I., 1988. Bioengineering issues related to in situ remediation of contaminated soils and ground water. In: Omern G.S. (ed). *Environmental Biotechnology*. Plenum Press, New York and London: 143-162.
3. Bosecker K., 1986. Bacterial metal recovery and detoxification of industrial wastes. *Biotechnology and Bioengineering Symp. Nr 16*: 105-120.

4. Karavaiko G.I., Groudev S.N. (eds) 1985. *Biotechnology of Metals*. UNEP, Moscow
5. Hutchins S.R., Davidson M.S., Brierley J.A., Brierley C.L., 1986. Microorganisms in the reclamation of metals. *Annu. Rev. Microbiol.* 40: 311-336.
6. Brierley C.L., 1978. Bacterial leaching. *CRC Crit. Rev. Microbiol.* 6: 207-262.
7. Cwalina B., Farbiszewska T., 1989. Mechanisms of bacterial leaching of metals from coal pyrites. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 21: 201-210 (Pol).
8. Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierzewicz Z., 1990. Bioextraction of metals from coal pyrites in poor leaching solutions. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 22: 153-160 (Pol).
9. Cwalina B., Nogaj P., Golek A., Bulaś L., 1991. Bioextraction of metals from coal pyrites in large laboratory scale. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 24: 95-104 (Pol).
10. Silverman M.P., Lundgren D.G., 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *J. Bacteriol.* 77: 642-647.
11. Groudev S., Genchev F., Gaidarjiev S., 1978. Observations on the micro-flora in an industrial copper dump leaching operations. In: Murr L., Torma A., Brierley J., (eds) *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. Acad. Press, New York: 253-274.
12. Cwalina B., Dzierzewicz Z., 1991. Adaptation dependent metabolic activity of bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. *Acta Biologica Cracoviensia.* 33: 1-11.
13. Ballester A., Gonzalez F., Blazquez M.L., Mier J.L., 1990. The influence of various ions in the bioleaching of metal sulphides. *Hydrometallurgy.* 23: 221-235.
14. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A., 1989. Adaptation of sulphur bacteria strains isolated from Turoszów District to the material leached. *Rudy Metale.* 34(12): 421-424 (Pol).
15. Sztaba K., Konopka E., Kisielowska E., 1989. Chemical and biological leaching of metals dispersed in black shale. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii.* 21: 191-199 (Pol).
16. Olson G.J., Sakai C.K., Parks E.J., Brinckman F.B., 1990. Bioleaching of cobalt from smelter wastes by *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Ind. Microbiol.* 6(1): 49-52.
17. Porro S., Donati E., Tedesco P.H., 1990. Bioleaching of Mn(IV) oxide and application to its recovery from ores. *Biotechnol. Lett.* 12(11): 847-852.
18. Couillard D., Chartier M., 1991. Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors. *J. Biotechnol.* 20: 163-180.

Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierzewicz Z., 1992. Wpływ bakterii i wielkości ziarn perytów węglowych na wydajność bioekstrakcji metali. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii.* 25(1992), 83 - 90

Badano wpływ bakterii i rozdrobnienia materiału ługowanego na efektywność ekstrakcji metali z perytów węglowych. Wydajność ługowania była wyższa w obecności szczepów *T.ferrooxidans* i *T.thiooxidans* wyizolowanych z dołowych wód kopalnianych i z ługowanych perytów węglowych niż w obecności bliżej nie zidentyfikowanej mieszaniny autochtonicznych bakterii rodzaju *Thiobacillus*. Uzyskane dane wskazują na możliwość prowadzenia procesów ługowania przy wykorzystaniu "surowych" perytów węglowych, nie poddanych dodatkowemu rozdrabnianiu.

Andrzej JAROSIŃSKI*
Czesław MAZANEK*

OTRZYMYWANIE FLUORKOWYCH KONCENTRATÓW ZIEM RZADKICH W PROCESIE UTYLIZACJI FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Przedstawiono metodę otrzymywania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego. Proces ten składa się z dwóch etapów: ługowanie fosfogipsu 10% roztworem kwasu siarkowego oraz wydzielanie koncentratu ziem rzadkich z roztworu stosując jako czynnik strącający kwas fluorowodorowy. Zawartość ziem rzadkich w fluorkowych koncentratkach była wyższa niż w koncentratkach uzyskanych przez zatężanie roztworów kwasu siarkowego i wynosiła około 40%.

WPROWADZENIE

W Polsce została opracowana metoda kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego na koncentrat ziem rzadkich lianhydryt z jednoczesnym odzyskiem związków fosforu (Kijkowska 1988, Jarosiński 1989). Proces wydzielania koncentratów ziem rzadkich można realizować metodami klasycznymi, takimi jak krystalizacja oraz strącanie, względnie na drodze ekstrakcji bądź wymiany jonowej (Kijkowska 1990). Zarówno względy techniczne, jak i ekonomiczne zadecydowały, że do technologicznej realizacji kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego wytypowano metodę krystalizacji poprzez zatężanie roztworów kwasu siarkowego (Jarosiński 1990). Zagadnienie wydzielania koncentratów ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu fosfogipsu poapatytowego jest nadal aktualne ze względu na niską zawartość pierwiastków ziem rzadkich w produkcie, powstawanie produktów odpadowych czy obecność w koncentratkach uzyskanych w skali technicznej zanieczyszczeń pochodzących z korozji aparatury. Skład chemiczny koncentratów ziem rzadkich otrzymanych z fosfogipsu poapatytowego metodami klasycznymi zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Zawartość wybranych składników w koncentratkach ziem rzadkich

Metoda otrzymywania koncentratu	Zawartość składników [% wag.]					
	Ln ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	F	H ₂ O
Neutralizacja	2,8	4,5	1,3	6,3	0,3	78,0
Zatężanie	19,7	5,9	0,65	43,7	0,19	31,8

* Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Mimo opracowanej i zweryfikowanej w skali przemysłowej technologii kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego prowadzone są dalsze badania nad poprawą efektów zarówno procesu ługowania fosfogipsu roztworami kwasu siarkowego, jak i wydzielania koncentratów ziem rzadkich z powyższych roztworów (Kowalczyk 1989). Oba procesy decydują o sumarycznej wydajności procesu odzysku ziem rzadkich.

Celem badań przedstawionych w powyższym artykule było opracowanie odmiennego sposobu wytwarzania koncentratów ziem rzadkich w stosunku do dotychczas proponowanych w literaturze metod.

Przedmiotem badań był fosfogips poapatytowy, z którego na drodze ługowania przeprowadzano pierwiastki ziem rzadkich do roztworu kwasu siarkowego, a następnie wytrącano je w postaci rozpuszczalnego osadu trójfluorku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

W pracach doświadczalnych prowadzonych w skali laboratoryjnej stosowano metody analizy chemicznej, opisane przez (Marczenko, 1979). Roztwór wyjściowy otrzymywano przez ługowanie fosfogipsu poapatytowego, będącego produktem procesu półwodzianowego rozkładu apatytu przekrystalizowanego do dwuwodzianu. Czynnikiem ługującym był 10% roztwór kwasu siarkowego. Parametry powyższego procesu były następujące: temperatura 60°C, czas ługowania 60 minut, stosunek fazy stałej do cieklej 1 : 2. Na podstawie uprzednio zebranych doświadczeń nad ługowaniem ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego stwierdzono, że powyższe parametry są optymalne.

Tabela 2

Skład fazy cieklej uzyskanej po ługowaniu
fosfogipsu poapatytowego

Składnik	∑ Ln	Ca	Al	Fe	Sr	Na	Gęstość [g·cm ⁻³]
Stężenie [g·dm ⁻³]	0,93	0,96	0,1	29,2·10 ⁻³	38,2·10 ⁻³	28,8·10 ⁻³	1,06

Skład chemiczny otrzymanego roztworu ilustruje tabela 2, pH roztworu wyjściowego wynosiło 1,0. Do strącania fluorkowych osadów ziem rzadkich użyto 40% roztworu kwasu fluorowodorowego. We wstępnej serii pomiarów użyto stechiometryczną ilość kwasu fluorowodorowego, potrzebną do wytrącenia trójfluorków pierwiastków ziem rzadkich. Wprowadzenie takich ilości jonów fluorkowych do roztworu nie powodowało wytrącania osadu. Następnie na drodze empirycznej ustalono niezbędną ilość kwasu fluorowodorowego, potrzebną do wytrącenia osadu. Początkowo badania prowadzono w temperaturze otoczenia, lecz z uwagi na słabą filtrowalność otrzymanych osadów prób tych zaniechano.

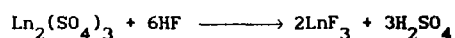
Zasadnicze pomiary wykonano w temperaturze 60°C przy ujednoczonym mechanicznym

mieszaniu układu reakcyjnego. W poszczególnych próbach stosunek wagowy czynnika strącającego do masy roztworu kształtował się na poziomie od 0,014 do 0,019. Wszystkie doświadczenia wykonano dwukrotnie, a podane wyniki stanowią wartości średnie.

Skład fazowy otrzymanych koncentratów określono na drodze rentgenograficznej stosując dyfraktometr DRON-1.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wstępne badania wykazały, że strącanie pierwiastków ziem rzadkich z roztworów uzyskanych po ługowaniu fosfogipsu poapatytowego następowało przy znacznym nadmiarze jonów fluorkowych w stosunku do ilości stechiometrycznej. Na podstawie serii pomiarów ustalono, że stosunek wagowy kwasu fluorowodorowego do roztworu wyjściowego, przy którym następuje wytrącanie osadu fluorkowego, wynosił 0,014. Proces przebiega według sumarycznej reakcji:



Wprowadzenie ponadstechiometrycznej ilości jonów fluorkowych związane jest zapewne z obecnością jonów glinu i żelazowych w badanych roztworach, tworzących z jonami fluorkowymi liczne kompleksy. Dlatego też ustalenie parametrów dla procesów zachodzących w tak złożonym układzie nie można opierać wyłącznie na obliczeniach fizykochemicznych.

Stopień wytrącania poszczególnych składników wyliczono z zależności:

$$\eta = \frac{\eta_{io} - \eta_{ik}}{\eta_{io}} \cdot 100\%$$

gdzie:

- η - stopień wytrącenia (odzysku) danego składnika z roztworu,
- η_{io} - zawartość początkowa składnika "i" w roztworze wyjściowym,
- η_{ik} - zawartość składnika "i" w roztworze po wytrąceniu osadu,

Tabela 3

Wpływ czynnika strącającego na stopień strącania
wybranych jonów

Lp.	Stosunek HF : roztwór [g/g]	Stopień wytrącenia jonów [%]				
		$\sum \text{Ln}$	Ca	Na	Al	Sr
1	0,014	94,6	30,5	100	72,0	42,5
2	0,017	94,6	31,2	100	67,2	41,8
3	0,019	94,6	32,8	100	64,9	42,3

Uzyskane stopnie wytrącenia wybranych składników z roztworu zamieszczono w tabeli 3, natomiast skład chemiczny otrzymanych fluorkowych koncentratów ziem rzadkich podano w tabeli 4.

Z powyższych danych wynika, że stopień wytrącenia ziem rzadkich z roztworu przyjmuje wysokie wartości i w zakresie stosunku wagowego kwasu fluorowodorowego do roztworu od 0,014 do 0,019 jest stały. Należy sądzić, że wytrącają się trudno rozpuszczalne kompleksy Na_3AlF_6 , którego pK wynosi 27, czy Na_3FeF_6 . Bilans glinu wskazuje, że jony glinu tworzą również inne trudno rozpuszczalne związki typu $\text{Al}(\text{AlF}_6)$, którego pK wynosi 9,4. Wzrost udziału czynnika strącającego powoduje zmniejszenie stopnia wytrącenia jonów glinowych.

Zasadniczą zaletą proponowanej metody jest otrzymanie fluorkowych koncentratów ziem rzadkich o zawartości około 40% i stosunkowo niskiej zawartości fluorku wapnia.

Osady fluorków ziem rzadkich otrzymywane w temperaturze otoczenia były trudne do filtracji i przemywania. Wytrącanie fluorkowych osadów w temperaturze 60°C i utrzymywaniu osadu w roztworze przez okres co najmniej 1 godziny prowadziło do uzyskania osadów łatwo filtrujących się.

Tabela 4

Skład chemiczny fluorkowych koncentratów ziem rzadkich
otrzymanych metodą strącaniową [% wag]

Składnik	Koncentrat [% wag]		
	1	2	3
$\sum \text{Ln}$	37,55	38,12	38,78
Ca	12,71	13,05	13,70
Sr	0,69	0,69	0,71
Fe	1,10	1,08	1,07
Al	3,07	2,91	2,85
Na	1,29	1,26	1,26
F	39,63	38,84	39,32

Następnie wykonano analizę rentgenograficzną fluorkowych koncentratów ziem rzadkich po ich uprzednim wyprażeniu w temperaturze 800°C . Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 5. Dane rentgenograficzne wskazują, że otrzymany koncentrat zawiera mieszaninę trójfluorków ziem rzadkich oraz fluorku wapnia. Wyodrębnienie poszczególnych faz trójfluorków ziem rzadkich na podstawie dyfraktogramów jest niemożliwe z uwagi na duże podobieństwo parametrów sieciowych poszczególnych fluorków ziem rzadkich (tabela 6).

Z proponowanej metody otrzymywania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich płyną dodatkowe korzyści, takie jak krótki czas trwania procesu, jak i praktycznie ich stały skład w odróżnieniu od metody wytrącania trudno rozpuszczalnych fluorków, fosforanów i wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich, oraz innych soli przez neutralizację amoniakiem roztworu po ługowaniu do $\text{pH} \approx 8,5$.

W zakończeniu należy zaznaczyć, że wprowadzenie do układu dodatkowej ilości jonów fluorkowych nie komplikuje w sposób istotny przeróbki fosfogipsu poapatytowego, ponieważ jego kompleksowa przeróbka uwzględnia zagadnienie przetwarzania fluoru. Ponadto

Tabela 5

Rentgenowska analiza fazowa otrzymanych
fluorkowych koncentratów ziem rzadkich

Koncentrat						Faza
1		2		3		
d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	
				3,59	30	LnF ₃
3,53	30	3,53	30	3,53	30	LnF ₃
3,227	30					LnF ₃
		3,209	40			LnF ₃
3,153	40	3,150	50	3,150	50	LnF ₃
3,138	100	3,143	100	3,136	100	CaF ₂
		2,014	25	2,029	5	LnF ₃
1,965	30	1,966	30	1,965	30	LnF ₃
1,930	70	1,920	65	1,929	70	CaF ₂
1,647	30	1,646	30	1,448	25	CaF ₂

Tabela 6

Odległości międzypłaszczyznowe dla fluorków pierwiastków
ziem rzadkich według ASTM

CaF ₂		LaF ₃		NaF ₃	
d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀
3,640	40	3,670	40	3,600	40
3,550	35	3,590	30	3,520	30
3,195	100	3,229	100	3,158	100
2,545	12	2,569	12	2,516	14
2,054	45	2,075	50	2,030	45
2,004	50	2,025	55	1,982	55
1,788	30	1,806	30	1,768	30
1,728	18	1,745	20	1,708	20

opracowana przez autorów metoda wydzielenia fluorkowych koncentratów ziem rzadkich ma tę zaletę w stosunku do opisanych w literaturze metod strąceniowych, że praktycznie nie dostarcza produktów odpadowych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pozwalają sądzić, że proces wyodrebnienia fluorkowych koncentratów ziem rzadkich można realizować na drodze strąceniowej z użyciem, jako czynnika strącającego, jonów fluorkowych. Świadczą o tym:

- wysoki stopień wytrącenia ziem rzadkich z roztworów,
- zawartość w koncentracie praktycznie tylko faz fluorkowych, co jest istotne z punktu widzenia ich dalszego przetwarzania,
- zawartość ziem rzadkich w fluorkowych koncentratkach ziem rzadkich jest wyższa niż w koncentratkach uzyskanych metodą krystalizacji przez zatężanie kwasu siarkowego do 40% H_2SO_4 , czy też na drodze neutralizacji roztworu amoniakiem.

LITERATURA

- Jarosiński A., Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Mikołajczyk T., Natanek W., Ostrowski Cz., Pawłowska D., 1989, Phosphorus and Potassium vol.164, 24-28.
- Jarosiński A. i inni, 1990, Przem. Chem., 6, 520-523.
- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., Fosfogips apatytowy - surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1989, s.38-68.
- Kijkowska R., Mazanek Cz., 1990, Otrzymywanie koncentratów ziem rzadkich z apatytu, w: Praca Zbiorowa "Pierwiastki ziem rzadkich - surowce technologiczne, zastosowanie", WNT, Warszawa, s.133-145.
- Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1989, Otrzymywanie wodorotlenków ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego, Fizykochemiczne Probl. Miner., 21, 73-78.
- Marczenko Z., 1979, Spektrometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa.

Jarosiński A., Mazanek Cz., Preparation of rare earths fluoride concentrate for utilization of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992), 91 - 96 (Polish text).

A new method of production of rare earths concentrates from apatite phosphogypsum is presented. The process consists of two steps: apatite phosphogypsum leaching with 10% sulphuric acid solution and separation of rare earths concentrate from the pregnant sulphuric acid solution, using hydrofluoric acid as the precipitating agent. The content of the rare earths metals in the fluoride concentrates was higher than that in the concentrates obtained by preconcentration applying evaporation of the sulphuric acid solutions, and amounted to ~40%.

Jerzy KOWALCZYK

WPLYW TEMPERATURY NA HYDRATACJĘ FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Przedstawiono wpływ temperatury na proces kwaśnego lugowania fosfogipsu poapatytowego i jego hydratację oraz wylugowanie związków ziem rzadkich i fosforanów. Wydajność procesu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 290 K do 360 K.

WSTĘP

Przedmiotem badań jest fosfogips poapatytowy - odpad z produkcji kwasu fosforowego w Z.Ch. "Wizów". Materiał ten, prócz podstawowego składnika, półwodnego siarczanu wapnia, zawiera znaczne ilości domieszek (fosforany, fluorki, sole ziem rzadkich) sprawiające, iż wykorzystanie go jako gipsu wiążącego jest niemożliwe.

Proces hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego jest uzależniony od wielu parametrów, a zwłaszcza takich jak stężenie i skład roztworu uwadniającego [Osiecka, 1980; Kowalczyk, 1991]. W większości procesów chemicznych wzrost temperatury powoduje przyspieszenie wymiany materiałowej. Dla czystego półwodnego siarczanu wapnia jego hydratacja przebiega najwydajniej w temperaturze 310 K; przy wyższych i niższych temperaturach szybkość tego procesu zmniejsza się (rysunek 1).

W trakcie uwadniania półwodnego fosfogipsu poapatytowego do roztworu uwadniającego przechodzą domieszki zawarte w surowym fosfogipsie. Surowy fosfogips poapatytowy zawiera, prócz siarczanu wapnia, około 25% wody (w tym około 8% wody hydratacyjnej), około 2% P_2O_5 i około 0,5% tlenków ziem rzadkich (Ln_2O_3). W trakcie procesu hydratacji półwodnego fosfogipsu (w roztworze kwasu siarkowego) zawartość wody hydratacyjnej w fosfogipsie wzrasta i zmniejszają się zawartości fosforanów oraz ziem rzadkich [Praca zbiorowa, 1988; Kowalczyk, 1991]. Sprawność procesu hydratacji fosfogipsu jest największa w 10% roztworze kwasu siarkowego [Praca zbiorowa, 1988].

Celem tej pracy było zbadanie wpływu temperatury na proces hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym oraz wylugowania fosforanów i ziem rzadkich.

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

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Pobraną z taśmociągu w Z.Ch. "Wizów" próbkę surowego fosfogipsu oczyszczono od wilgoci i wolnego kwasu fosforowego oraz siarkowego stosując dwukrotną ekstrakcję acetonem. Uzyskany w ten sposób oczyszczony fosfogips poapatytowy jest półwodnym siarczanem wapnia zawierającym 7,6% H_2O , 0,9% P_2O_5 i 0,6% Ln_2O_3 .

Próbki oczyszczonego fosfogipsu poapatytowego poddawano uwadnianiu w 10% kwasie siarkowym, zachowując niezmiennie wszystkie parametry procesu (np. stosunek: faza ciekała/faza stała = 4 do 1, szybkość mieszania), a zmieniając jedynie temperaturę poszczególnych procesów hydratacji. Temperaturę utrzymywano na stałym poziomie umieszczając naczynie reakcyjne w termostacie U15c.

W trakcie procesu hydratacji pobierano próbki pulpy i oznaczano w fazie stałej zawartość wody hydratacyjnej, fosforanów i ziem rzadkich według znanych metod [Praca zbiorowa, 1988; Charewicz, 1991].

WPLYW TEMPERATURY NA HYDRATAcję GIPSU POAPATYTOWEGO

Na rysunkach 2 - 4 przedstawiono przebiegi zależności:

- zawartości wody krystalizacyjnej w fosfogipsie (rysunek 2),
- stopnia wylugowania ziem rzadkich (rysunek 3),
- zawartości fosforanów w fosfogipsie (rysunek 4),

jako funkcji długości hydratacji fosfogipsu poapatytowego (w 10% kwasie siarkowym) w temperaturach 290 K, 320 K, 340 K, 360 K.

Uzyskane zależności mają podobny przebieg. Zawartość wody hydratacyjnej w fosfogipsie, podobnie jak stopień wylugowania ziem rzadkich, wzrasta wraz z długością lugowania dążąc asymptotycznie do określonej wartości dla danej temperatury. Natomiast zawartość fosforanów w wylugowanym fosfogipsie maleje. Szczególnie silnie wpływa wzrost temperatury procesu uwadniania na spadek maksymalnej wartości hydratacji fosfogipsu w roztworze 10% kwasu siarkowego.

PODSUMOWANIE I Dyskusja Wyników

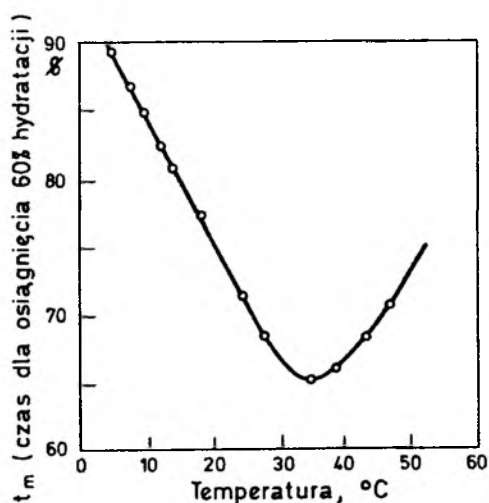
Proces hydratacji (w 10% roztworze kwasu siarkowego) półwodnego fosfogipsu poapatytowego można ilościowo opisać zależnością typu $y = ax^b$, gdzie: $y = \% H_2O$ w fosfogipsie, $x =$ czas hydratacji, a oraz $b =$ parametry. W tabeli 1 podano zestawienie wyliczonych wartości parametrów a oraz b dla procesów uwadniania fosfogipsu w 10% kwasie siarkowym w temperaturach od 290 K do 360 K.

Wielkość parametru a - to graniczna wartość hydratacji fosfogipsu dla etapu szybkiego (kinetycznego) uwadniania, parametr b - to współczynnik okraślający szybkość uwadniania w tym obszarze. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się wielkość uzyskiwanej hydratacji fosfogipsu i obniża szybkość tego procesu. Szybkość procesu zmniejsza się wyraźnie powyżej 340 K.

Tabela 1

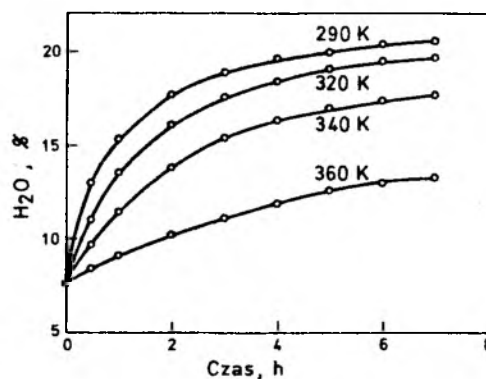
Wyznaczone doświadczalnie wartości parametrów zależności $y=ax^b$

Temperatura, K	a	b	Współczynnik korelacji
290	15,5	0,155	0,99
320	14,4	0,154	0,98
340	12,8	0,137	0,95
360	10,3	0,088	0,89



Rys.1. Wpływ temperatury na hydratację gipsu w wodzie [Von Ruffer et al., 1990]

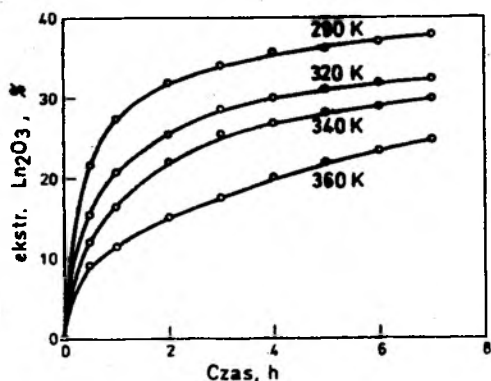
Fig.1. Effect of temperature on the gypsum hydration in water [Von Ruffer et al., 1990]



Rys.2. Hydratacja fosfogipsu poapatytowego w 10% roztworze kwasu siarkowego

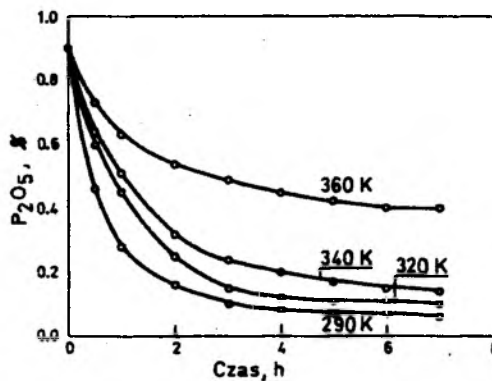
Fig2. Hydration of the apatite phosphogypsum in 10% solution of sulphuric acid

Podobnie do procesu uwadniania bieżącej procesy ługowania fosforanów i związków ziem rzadkich. Stopień oczyszczenia fosfogipsu od tych domieszek jest tym mniejszy im wyższa jest temperatura procesu hydratacji. Wskazuje to na bezpośrednią wzajemną zależność tych trzech procesów. W trakcie hydratacji półwodnego fosfogipsu poapatytowego zachodzi jego uwadnianie do dwuwodnego siarczanu wapnia. Procesowi temu towarzyszy wylugowywanie fosforanów i związków ziem rzadkich. Hydratacja fosfogipsu przebiega najwydajniej przy niskich temperaturach roztworu uwadniającego i decydującą rolę dla przebiegu procesu ma rozpuszczalność fosforanów i siarczanów ziem rzadkich w roztworze uwadniającej, co jest zgodne z danymi o rozpuszczalności tych związków [Brzyska, 1987].



Rys.3. Wydajność ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym.

Fig.3. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 10% sulphuric acid solution.



Rys.4. Zawartość fosforanów w fosfogipsie poapatytowym po ługowaniu 10% roztworem kwasu siarkowego

Fig.4. Concentration of phosphates in apatite phosphogypsum after leaching by 10% phosphoric acid solution

LITERATURA

Brzyska W., (1987), *Lantanowce i aktynowce*. WNT, Warszawa.

Charewicz W. i wsp., (1991), *Pierwiastki ziem rzadkich*. Surowce, Technologie, Zastosowania, WNT, Warszawa.

Kowalczyk J., (1991), *Fizykochem.Probl.Mineralurgii*, 24, s.193-198.

Osiecka E., (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*. Arkady, Warszawa.

Praca zbiorowa, (1988), *Ziemie rzadkie w fosfogipsach pochodzenia apatytowego*, Monografia 74, Politechnika Krakowska, s.1-136.

Von Ruffer C., Kamps D., Klein D., (1990), *Szkło i Ceramika*, 41(5), s.2-7.

Kowalczyk J., The effect of temperature on the hydration of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 97-100 (Polish text).

The effect of temperature on the acidic hydration of apatite phosphogypsum and the leaching of phosphates and rare earths was discussed. The efficiency of the hydration as well as leaching of phosphates and rare earths decrease with temperature in the 290 K to 360 K range.

Janusz J. LEKKI *

PRÓBA TERMODYNAMICZNEGO OPISU ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU NA DIAGRAMACH pE_tX-pH . UKŁADY: $PbS-KEtX$ I $Cu_2S-KEtX$

Przyjęto, że pierwszymi produktami sorpcji etylowego ksantogenianu na galenie oraz na chalkozynie są związki powierzchniowe ksantogenianu o budowie odpowiednio: $PbX_2 \cdot PbS$; $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ i $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$. Przy założeniu stabilności siarki elementarnej skonstruowano diagramy rozpuszczalności $pX-pH$ ksantogenianów metali wraz z liniami równowag termodynamicznych reakcji, w których uczestniczą związki powierzchniowe.

WPROWADZENIE

Związkami powierzchniowymi ksantogenianu nazywane są substancje przejściowe, z których powstają ksantogeniany metali. Zaproponowano ich stechiometrię i termodynamiczny opis na diagramach $Eh-pH$ (Lekki, 1990). Opis taki ułatwia interpretację eksperymentów flotacyjnych wykonywanych przy zmiennym potencjale (Lekki, 1991). Niniejsza praca jest próbą poszerzenia termodynamicznego opisu związków powierzchniowych na reakcje chemiczne i przedstawienia rezultatów na diagramach $pX-pH$ w nadziei, że zależności te pozwolą interpretować najczęściej stosowane we flotacji minerałów krzywe: uzysk lub wyniesienie w funkcji pH lub w funkcji stężenia ksantogenianu.

STECHIOMETRIA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH ORAZ ICH TERMODYNAMICZNY OPIS

W literaturze istnieją dwa modele opisu związków powierzchniowych: model faz powierzchniowych T. Hepela, M. Hepel i Pomianowskiego, (1973) oraz model dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa, (1986). Zgodnie z modelem faz powierzchniowych łatwiejsze wiązanie jonu ksantogenianowego z powierzchnią charakteryzuje się wielkością przesunięcia potencjału adsorpcyjnego (ΔE) względem potencjału równowagowego reakcji objętościowej. Na krzywych woltamperometrycznych obserwuje się tzw. przedpiki (A_1, A_2, \dots) wywołane adsorpcją ksantogenianu na powierzchni elektrody przed pojawieniem się pików reakcji, w wyniku której tworzy się nowa faza. W literaturze są dostępne takie dane dla układów $Hg-HX-H_2O$ oraz $Cu_2S-HX-H_2O$ (Kowal, Pomianowski, 1973), jak też dla układu $PbS-HX-H_2O$ (Lekki, Chmielewski, 1987; Chmielewski, Lekki, 1989). W tabeli 1 zebrano wartości ΔE dla galeny i chalkozynu.

* Politechnika Śląska, Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych

Tabela 1. Przesunięcie potencjału adsorpcyjnego ΔE względem potencjału równowagowego reakcji objętościowej

Minerał	pik	ΔE [V]	Autor
PbS	pik A ₁	-0,120	Lekki, Chmielewski, 1987 Chmielewski, Lekki, 1989
Cu ₂ S	pik A ₁	-0,185	Kowal, Pomianowski, 1973
	pik A ₂	-0,120	

Przyjmując, że reakcjami objętościowymi są reakcje tworzenia ksantogenianów metali i siarki, można obliczyć potencjał realny jako $E_r^A = E^O + \Delta E$ i podać zależność potencjału równowagowego w funkcji stężenia ksantogenianu (Lekki, 1991). W tabeli 2 podano założone reakcje objętościowe oraz obliczone potencjały równowagowe dla postulowanych związków powierzchniowych.

Tabela 2. Potencjały równowagowe elektrochemicznych reakcji powierzchniowych według modelu faz powierzchniowych

Minerał	Reakcja objętościowa	Reakcja powierzchniowa i jej potencjał równowagowy, [V]	
		oznacz.	$E = E^O + \Delta E - 0,059 \log[X]^-$ ($E^O + \Delta E = E^A$)
PbS	$PbS + 2X^- = PbX_2 + S + 2e$	pik A ₁	$2PbS + 2X^- = PbX_2 * PbS + S + 2e$ $Eh = -0,245 - 0,059 \log[X^-]$
			$Eh = -0,125 - 0,059 \log[X^-]$
Cu ₂ S	$Cu_2S + 2X^- = 2CuX + S + 2e$	pik A ₁	$2Cu_2S + 2X^- = Cu_2X_2 * Cu_2S + S + 2e$ $Eh = -0,360 - 0,059 \log[X^-]$
		pik A ₂	$Cu_2X_2 * Cu_2S + 2X^- = (CuX_2)_2 * Cu_2S + 2e$ $Eh = -0,259 - 0,059 \log[X^-]$

Pokazane w tabeli 2 zależności potencjału równowagowego od stężenia ksantogenianu pozwalają posługiwać się nimi niezależnie od tego, czy przyjmie się określony wzór stechiometryczny utworzonego związku powierzchniowego, czy też traktuje się go jako rodnik ksantogenianowy, jak to jest przyjęte w pracach Woodsa (1971). Przyjmując, że związek

powierzchniowy na galenie posiada wzór $PbX_2 \cdot PbS$, a na chalkozynie $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$. Lekki (1990) zaproponował wprowadzenie izotermy Lepinena i Rastasa do elektrochemicznych równań opisujących równowagę pomiędzy powierzchnią a roztworem. W tabeli 3 podano reakcje prowadzące do powstania produktów powierzchniowych o założonej stechiometrii oraz równania równowag termodynamicznych tych reakcji.

Tabela 3. Potencjały równowagowe elektrochemicznych reakcji powierzchniowych wg modelu dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych

Minerał	Reakcja powierzchniowa i jej równanie równowagi termodynamicznej
PbS	$2 PbS + 2X^- = PbX_2 \cdot PbS + S + 2e$ $Eh = -0,243 + 0,0295 \log \frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log X^-$ <p>(dla $\theta=1$ $Eh = -0,246 - 0,059 \log [X^-]$)</p>
Cu_2S	$2Cu_2S + 2X^- = Cu_2X_2 \cdot Cu_2S + S + 2e$ $Eh = -0,473 + 0,131(2-\theta) - 0,028 \left(\frac{\theta}{2-\theta} \right)^2 +$ $+ 0,0291 \log \frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log [X^-]$ <p>(dla $\theta=1$ $Eh = -0,373 - 0,059 \log [X^-]$)</p> <hr/> $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S + 2X^- = (CuX_2)_2 \cdot Cu_2S + 2e$ <p>$Eh = ?$</p>

Porównując dane (potencjały adsorpcyjne) z tabeli 2 z normalnymi potencjałami równowagowymi odpowiadającymi monowarstwowym pokryciom powierzchni podanymi w tabeli 3 widać ich identyczność (w granicach błędów obliczeniowych). Jest to świadectwem, że opis związków powierzchniowych za pomocą potencjału adsorpcyjnego (model Hepelów i Pomianowskiego) wykazuje dobrą zgodność z modelem mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa. Ta zgodność wyników opisu pierwszego z produktów powierzchniowych na galenie ($PbX_2 \cdot PbS$) i chalkozynie ($Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$) upoważnia do przyjęcia, dla drugiego z produktów sorpcji ksantogenu na chalkozynie ($(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$), opisu za pomocą potencjału adsorpcyjnego. Opierając się na wynikach podanych w tabelach 1 i 2 w dalszej części pracy obliczono równowagi chemiczne reakcji w układach $PbS-HX-H_2O$ oraz $Cu_2S-HX-H_2O$.

RÓWNOWAGI REAKCJI W ROZTWORACH ORAZ REAKCJI Z UDZIAŁEM ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KSANTOGENIAN

Dla sporządzenia diagramów pX-pH równowag metastabilnych z udziałem galeny, jak też chalkozynu, posłużono się sposobem obliczeń podanym przez Hepela i Pomianowskiego (1973), polegającym na tworzeniu par substancji zawierających w swym składzie grupy ksantogenianowe (X) i wyznaczeniu różnicy zmian potencjałów termodynamicznych tworzenia ($\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$) dla każdej z tych par (tabela 4).

Tabela 4. Dane termodynamiczne układów $PbS-X-H_2O$ oraz Cu_2S-X-H_2O

Substancje	Różnica, $\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$ [Kcal/mol]	źródło
PbX_2-2X^-	-27,93	Kakowski (za Mitrofanowem, 1958)
$PbOHX-X^-$	-66,07	Kakowski (za Abramowem, 1968)
$CuX-X^-$	-14,26	Hepel, Pomianowski, 1973
CuX_2-2X^-	-15,84	Hepel, Pomianowski, 1973
$X_2(S)-2X^-$	-3,22	Hepel, Pomianowski, 1973
$HX-X^-$	-6,82	Fuerstenau, 1980

Tabela 5. Dane termodynamiczne substancji zawierających grupy powierzchniowe ksantogenianu

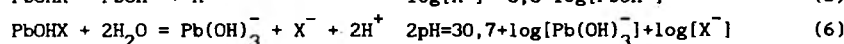
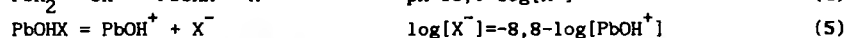
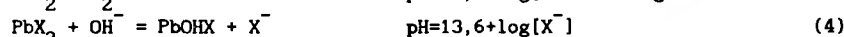
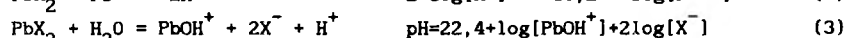
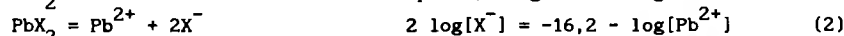
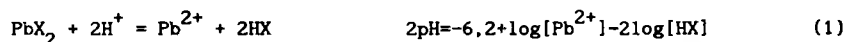
Substancje	Różnica, $\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$ (Kcal/mol)	Źródło
$PbX_2^*PbS-2X^-$	-55,6	z tab.2
	$-55,5 + 1,36 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}$	z tab.3
$Cu_2X_2^*Cu_2S-2X^-$	-57,5	z tab.2
	$-62,72 + 6,04 [\theta/(2-\theta)] - 1,29[\theta/(2-\theta)]^2 +$ $+ 1,34 \log (4\theta^2/(2-\theta)(4+\theta))$	z tab.3
$(CuX_2)_2^*Cu_2S-$ $-Cu_2X_2^*Cu_2S-2X^-$	-11,95	z tab.2

Dla wyznaczenia równowag reakcji zawierających w swym składzie związki powierzchniowe, różnice zmiany potencjałów termodynamicznych tworzenia obliczono z potencjału adsorpcyjnego (dla modelu faz powierzchniowych) lub potencjału równowagowego wraz z izoterma adsorpcji (dla modelu mieszanych faz powierzchniowych). Wyniki zebrano w tabeli 5.

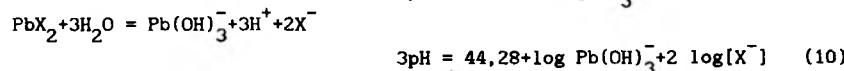
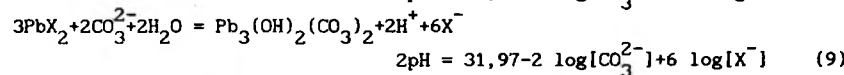
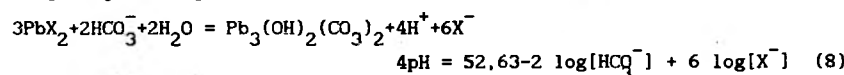
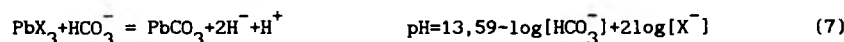
Dalszych obliczeń dokonano dla różnych substancji, a standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia dla PbS, PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ wzięto z pracy Garrelsa i Christa (1965), dla Cu_2S i CuS z pracy Pottera (1977), zaś wszystkich form jonowych - z pracy Naumova i współ. (1971). Stosując te dane wyznaczono równania i równowagi termodynamicznych reakcji chemicznych, prowadzących do powstawania faz ksantogenianów ołowiu i miedzi oraz reakcji, w których powstaje produkt powierzchniowy, zawierający ksantogenian. Dla każdego z układów zachowano oddzielną numerację reakcji. Równowagi reakcji, w których uczestniczy produkt powierzchniowy traktowany jako faza (model Hepelów i Pomianowskiego), odpowiadają równowagom dla $\theta=1$ w modelu mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa. Oznaczono je indeksem prim na rysunkach 1, 2 oraz 3.

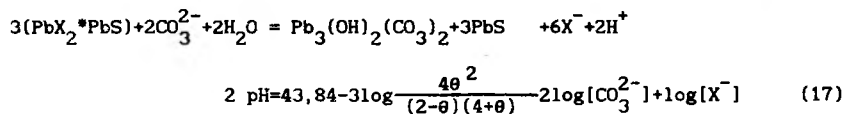
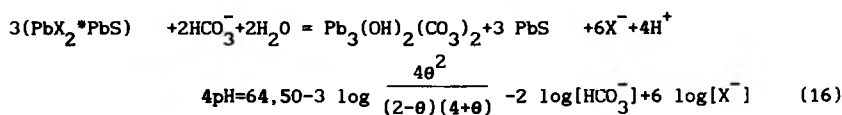
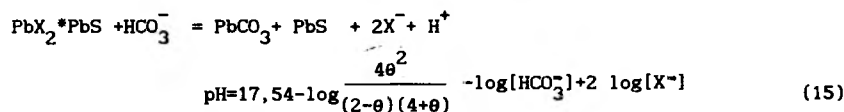
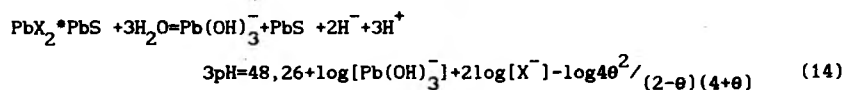
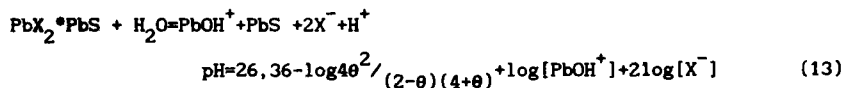
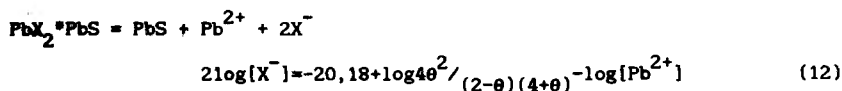
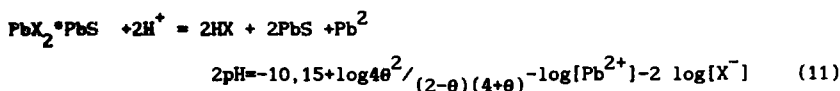
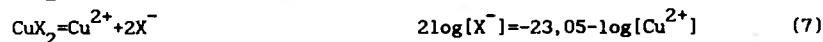
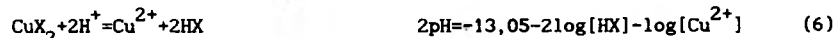
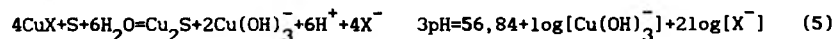
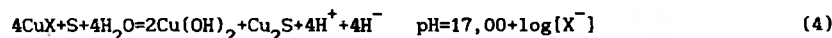
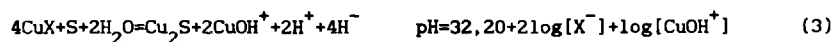
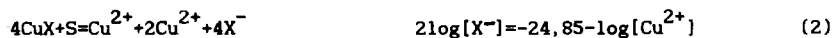
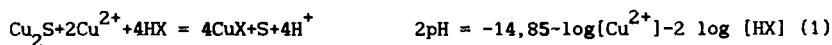
Tabela 6. Reakcje oraz ich równania równowagi

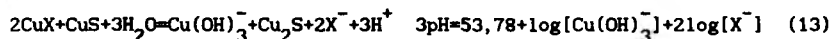
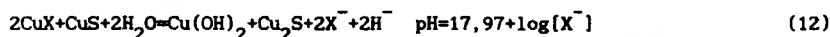
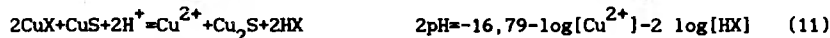
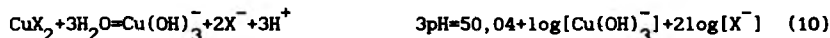
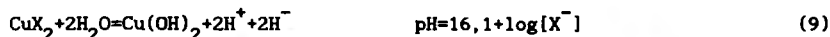
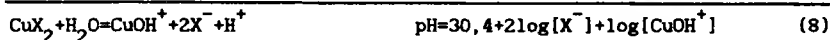
Układ: $\text{PbS-HX-H}_2\text{O}$ (równowagi objętościowe):



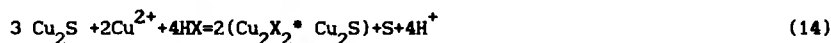
Układ $\text{PbS-HX-H}_2\text{O-CO}_2$ (równowagi objętościowe):



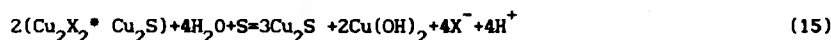
Układ PbS-HX-H₂O (reakcje powierzchniowe)Układ Cu₂S-HX-H₂O (reakcje objętościowe):



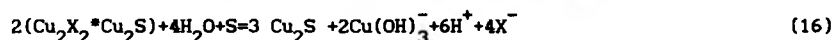
Układ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{HX}-\text{H}_2\text{O}$ (reakcje powierzchniowe):



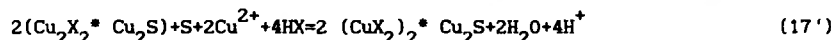
$$2\text{pH} = -24,93 + 4,43 \frac{\theta}{2-\theta} - 0,95 \left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 + 0,98 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) - \log[\text{Cu}^{2+}] - 2 \log[\text{HX}]$$



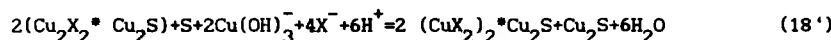
$$\text{pH} = 21,90 - 2,22 \left(\frac{\theta}{2-\theta}\right) - 0,47 \left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 - 0,49 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) + \log[\text{X}^-]$$



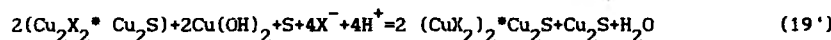
$$3\text{pH} = 61,92 - 4,43 \left(\frac{\theta}{2-\theta}\right) + 0,95 \left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 - 0,98 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) + \log[\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + 2 \log[\text{X}^-]$$



$$2\text{pH} = -18,91 - \log[\text{Cu}^{2+}] - 2 \log[\text{HX}]$$



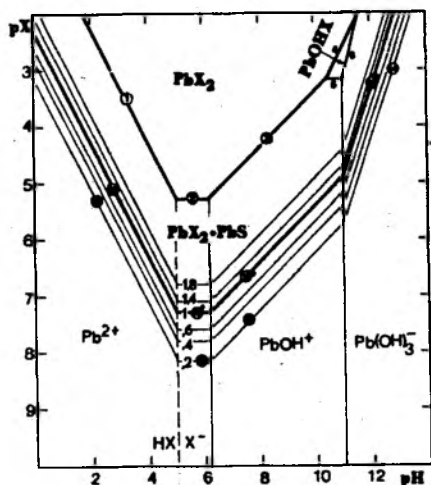
$$3\text{pH} = 55,90 + \log[\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + 2 \log[\text{X}^-]$$



$$\text{pH} = 19,03 + \log[\text{X}^-]$$

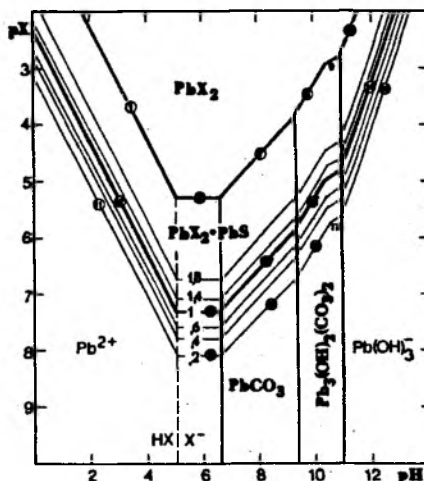
DIAGRAMY pX-pH RÓWNOWAG REAKCJI W UKŁADACH: $\text{Pb}-\text{X}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{X}-\text{H}_2\text{O}$

Obliczone równowagi reakcji objętościowych oraz reakcji powierzchniowych pokazano na rys 1-3. Numeracja prostych odpowiada numeracji reakcji w tabeli 6. Indeksami oznaczono równowagi reakcji powierzchniowych, obliczone zgodnie z modelem "dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych" dla monowarstwowego pokrycia powierzchni. Odpowiadają one równowagom reakcji powierzchniowych w modelu "faz powierzchniowych". Z rysunków widoczny jest obszar dominacji fazy ksantogenu ołowianego (rys. 1 i 2) oraz ksantogenu miedzi (I) i (II) (rys. 3).



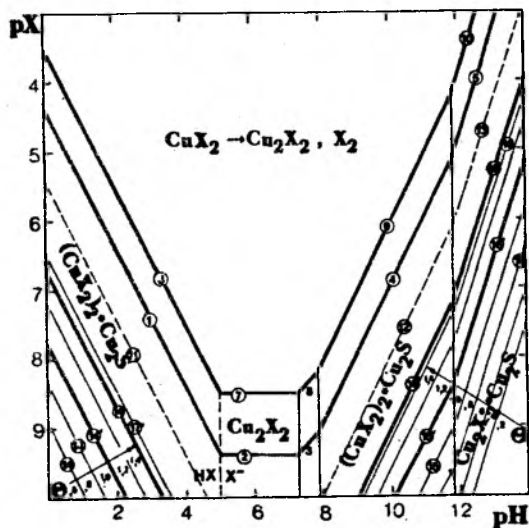
Rys.1. Diagram pX-pH układu PbS-HX-H₂O.
(T=298^oK, ΣPb=10^{-5,6})

Fig.1. The pX-pH diagram for the PbS-HX-H₂O system



Rys.2. Diagram pX-pH układu PbS-HX-H₂O-CO₂.
(T=298^oK, ΣPb=10^{-5,6}, P_{CO} =10^{-3,5})

Fig.2. The pX-pH diagram for the PbS-HX-H₂O-CO₂ system



Rys.3. Diagram pX-pH układu Cu₂S-HX-H₂O.
Fig.3. The pX-pH diagram for the Cu₂S-HX-H₂O system

Związki powierzchniowe o budowie $PbX_2 \cdot PbS$ oraz $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ i $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$ posiadają szersze obszary dominacji od odpowiadających im obszarów przewagi ksantogenianów metali. W literaturze przyjęto przedstawianie diagramów równowag dla stężeń form jonowych równego 10^{-5} lub 10^{-6} mol/l. W celu pokazania różnic pomiędzy rozpuszczalnością ksantogenianu ołowianego a rozpuszczalnością związku powierzchniowego ksantogenianu na galenie diagramy na rys.1 i 2 sporządzono zakładając stężenie jonu Pb^{2+} równe $10^{-5,6}$, jak to wynika z iloczynu rozpuszczalności PbX_2 . Tym samym na rys.1 i 2 prosta (2), zgodnie z przyjętym iloczynem rozpuszczalności, odpowiada $pX=5,3$. Wynika to z równania (2), w którym stała $pL (PbX_2) = 16,2$. Natomiast dla związku powierzchniowego ksantogenianu na galenie stała ta wynosi 21,8; 20,1; 18,8; 16,7 - odpowiednio dla θ równego 0,2; 1,0; 1,9; 1,999; (równanie (12)). Zatem, wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni minerału związkiem powierzchniowym ksantogenianu, stała $pL (PbX_2 \cdot PbS)$ zbliża się do $pL (PbX_2)$. Z rys.1 widać, że kiedy roztwór jest pozbawiony CO_2 związek powierzchniowy pozostaje w równowadze z galeną i jonowymi formami ołowiu. Kiedy przyjmie się, że ciśnienie CO_2 jest takie jak w atmosferze, co zrobiono konstruując rys.2, wtedy związek powierzchniowy pozostaje w równowadze również z fazami stałymi $PbCO_3$ oraz $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$.

Dla układu Cu_2S-HX na diagramie $pX-pH$ (rys.3) formami dominującymi są ksantogenian miedzi (I) i (II). Ponieważ ksantogenian $Cu(II)$ jest nietrwały, rozkłada się na ksantogenian miedziawy i dwuksantogen (zaznaczono to na rys.3). Tym samym należy przyjąć, że formą dominującą w całym obszarze wyznaczonym przez proste od (1) do (5) jest ksantogenian miedziawy. Jak pokazali Kowal i Pomianowski (1973), istnieją również dwa związki powierzchniowe ksantogenianu na chalkozynie, odpowiadające przedpikom A_1 oraz A_2 na woltamperogramach, podczas gdy w badaniach spektralnych (Mielczarski, 1987) stwierdzono jedynie związek powierzchniowy $Cu(I)$ oraz ksantogenian miedziawy związany z powierzchnią chalkozynu. W pracy Lekkiego (1990) przyjęto, że pierwszy ze związków powierzchniowych ma wzór $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$, zaś drugi $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$. Oba związki można opisać modelem faz powierzchniowych, natomiast przyjmując model dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych udało się opisać (Lekki, 1990) jedynie pierwszy z nich (do $\theta=1,4$). Stąd na rys.3 zaznaczono równowagi reakcji z udziałem tego związku do tej wartości θ , zaś reakcje z udziałem drugiego (proste 17'; 18' i 19' na rys.3) obliczono jedynie dla modelu "faz powierzchniowych". Jest prawdopodobne, że drugi ze związków powierzchniowych rozkłada się podobnie jak ksantogenian miedzi(II), ponieważ proste charakteryzujące równowagi termodynamiczne postulowanej substancji są zbliżone do metastabilnych dla tego układu reakcji tworzenia CuX wraz z kowelinem (reakcje i odpowiadające im na rys.3 proste przerywane 11-13).

Przedstawione na rysunkach diagramy pokazują, że reakcje z udziałem związków powierzchniowych poprzedzają reakcje objętościowe, prowadzące do pojawienia się ksantogenianów metali w postaci fazy stałej (wytrącenia osadów). Obliczone równania równowag termodynamicznych reakcji dla obu modeli dotyczą warunków istniejących w doświadczeniach woltamperometrycznych, tj. stałej siły jonowej i stałego stężenia ksantogenianu (zmianę stężenia ksantogenianu wskutek sorpcji można pominąć). Ponieważ zbliżone warunki panują przy prowadzeniu flotacji "czystych" minerałów, gdzie stosunek

fazy stałej (minerału) do roztworu wynosi 1:100, a nawet 1:1000, przedstawione diagramy mogą być pomocne w interpretacji rezultatów takich eksperymentów.

PODZIĘKOWANIE

Pracę sfinansował KBN, Grant nr 9 0451 91 01.

LITERATURA

- Abramov A. A., *Trudy Inst. Mechan., Leningrad 1968, 279-293.*
- Chmielewski T., Lekki J., *Minerals Eng., Vol.2, No.2, (1989) 387-391.*
- Fuerstenau M. C., "Thiol collector adsorption processes", *Inf. Circ. U.S. Bur. Mines 8818, (1980) 7-24.*
- Garrels R. M., Christ C. L., "Solutions, Minerals and Equilibria" Harper and Row, New York, 1965.
- Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., *Fiz. Prob. Przer. Kop. Zesz.7, Gliwice 1973, 23-42.*
- Hepel T., Pomianowski A., *Fiz. Probl. Przer. Kop., Zeszyt 7, (1973) 43-60.*
- Kowal A., Pomianowski A., *Electroanalyt. Chemistry, Interf. Electrochem. 46 (1973) 411-420*
- Lekki J. J., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22 (1990) 89-99.*
- Lekki J., Chmielewski T., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 19, (1987) 99-110.*
- Lekki J., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 24, (1991) 139-150*
- Leppinen J. O., Rastas J.K., *Colloids Surfaces, 20, (1986) 221-265.*
- Mielczarski J. A., *Zesz. Nauk. Pol. Śl. Zeszyt 116, Gliwice, (1987)*
- Mitrofanov S. I., *Selektywa Flotacja, Moskwa 1958 (str. 100), (Ros.)*
- Naumov G. B., Ryzenko B. M., Chodakovski I. L., *Zbiór danych termodynamicznych, Atomizdat, Moskwa 1971 (Ros.).*
- Potter R. W., *Economic Geology 72, 1524, (1977).*
- Woods R., *J. Phys. Chem., 75 (3), (1971) 354-362.*

Lekki J.J. Thermodynamical analysis of surface compounds in the pEtX-pH diagrams for the PbS-KEtX and Cu₂S-KEtX systems. *Physicochemical Problems of Mineral Processing, 25 (1992) 101 - 110 (Polish text).*

It was assumed that PbX₂*PbS was the surface product on galena whereas Cu₂X₂*Cu₂S and (CuX₂)₂*Cu₂S were assumed to form on chalcocite in aqueous ethyl xanthate (X) solutions. Surface compounds were considered in the pEtX-pH diagrams for the nPbS-KEt and Cu₂S-KEtX systems calculated with the assumption of metastability of elemental sulphur.

Tomasz CHMIELEWSKI*
Beata WALASZEK*

PROCESY ELEKTROCHEMICZNE W UKŁADACH: CuFeS_2 - KEtX I CuFeS_2 - Na_2S

Wykonano pomiary potencjometryczne, woltamperometryczne i pomiary potencjałów zwarcia w celu określenia elektrochemicznych warunków wiązania KEtX z powierzchnią chalkopirytu, wydzielania siarki elementarnej na drodze utleniania jonów S^{2-} i HS^- oraz redukcji produktów obu reakcji na tym mineralu. Wykazano istotny wpływ potencjału na wydzielanie $(\text{EtX})_2$ i S^0 na CuFeS_2 . W wyniku tworzenia przez chalkopiryt ogniw galwanicznych z żelazem, ołowiem, miedzią i stalą 1H18N9T zmiany potencjału chalkopirytu prowadzą do redukcji produktów hydrofobizacji, osadzonych na powierzchni mineralu.

WPROWADZENIE

Flotacyjne wzbogacanie rud polega na wykorzystaniu naturalnych lub wielokrotnionych odczynnikami chemicznymi różnic w zwilżalności mineralów. Naturalne właściwości hydrofobowe, wynikające ze specyfiki budowy krystalicznej, wykazują m.in. molibdenit (MoS_2), siarka i grafit.

Odrębną grupę stanowią minerały nie wykazujące naturalnych właściwości hydrofobowych, ale ulegające tzw. flotacji bezkolektorowej, tj. flotacji wywołanej wcześniejszą modyfikacją powierzchni ich ziarn bez stosowania odczynników zbierających. Ten typ flotacji dotyczy w zasadzie wyłącznie mineralów siarczkowych i wywołany jest albo obecnością niedomiarowych połączeń typu Me_{1-x}S , albo elementarnej siarki wydzielonej na mineralach, np. w procesie ich utlenienia. Badania flotowalności chalkopirytu (Gardner i Woods 1979), chalkozynu (Walker et al. 1984), pirytu (Janetski et al. 1977, Hamilton i Woods 1981), pirotytu (Hamilton i Woods 1981) i galeny (Richardson i Maust 1976, Gardner i Woods 1979), prowadzone za pomocą metod elektrochemicznych, przyczyniły się do poznania szczegółów mechanizmu tego typu flotacji.

Dopiero jednak autorzy prac poświęconych zastosowaniu spektroskopii XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) w badaniach powierzchni siarczków (Buckley i Woods 1984) wykazali, że początkowi flotacji bezkolektorowej nie zawsze towarzyszy utworzenie fazowej warstewki siarki. Hydrofobowymi właściwościami cechują się również te siarczki, na powierzchni których udało się stwierdzić obecność niedomiarowych połączeń typu Me_{1-x}S , powstałych w pierwszym etapie powolnego wzbogacania mineralu w siarkę, ale bez wydzielania jej w postaci fazy. Buckley i Woods wykazali, że warstewki Me_{1-x}S mają strukturę siarczków naturalnie hydrofobowych. Dopiero dalsze utlenianie powoduje wydzielenie fazowej warstewki siarki na powierzchni mineralu.

Flotacja większości mineralów wymaga zastosowania kolektorów. We flotacji siarczków stosuje się

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

zazwyczaj ksantogeniany, wśród których najpowszechniej stosowany jest etylowy ksantogenian potasu (KEtX). Jony ksantogenianowe (EtX⁻) wiążą się z powierzchnią siarczków bądź na drodze reakcji wymiany z produktami utlenienia minerałów, bądź w wyniku elektrosorpcji (poprzedzonej w niektórych przypadkach wydzieleniem monowarstwowego pokrycia rodnikami ksantogenianowymi przy potencjałach znacznie niższych od potencjału wydzielania fazy ksantogenianu metalu), tworząc w obu przypadkach hydrofobowe pokrycia trudno rozpuszczalnego ksantogenianu metalu.

Anion ksantogenianu etylu może również utleniać się do dwuksantogenu, (EtX)₂, a następnie sorbować na powierzchni flotowanej substancji, powodując jej hydrofobizację. Ten typ reakcji dotyczy zwłaszcza metali szlachetnych (Woods 1971) lub niektórych siarczków o szczególnie wysokim nadnapięciu anodowego utleniania (FeS₂, CuFeS₂)(Gardner i Woods 1979, Janetski et al. 1977, Hamilton i Woods 1981, 1984).

Badania flotowalności prowadzi się zwykle na czystych układach mineralnych, stąd próby odniesienia uzyskanych wyników do układów rzeczywistych napotykają na duże trudności. W rzeczywistych układach flotacyjnych występują bowiem trudne do określenia wzajemne oddziaływania różnych składników pulpy flotacyjnej (minerały, cząstki metali, części aparatury). Do bardziej istotnych należą oddziaływania galwaniczne: np. tworzenie mikroogniw minerał-minerał lub minerał-metal. Zmiany potencjałów ziarn flotujących minerałów wywołane tymi efektami mogą doprowadzić do znacznych zmian stopnia pokrycia minerałów kolektorem, co może prowadzić do zmiany uzysków flotacji w porównaniu z tymi, jakich oczekiwano na podstawie badań czystych układów. Klasycznym przykładem minerału wywołującego znaczące efekty galwaniczne jest piryt (Rao et al. 1976, Majima i Takeda 1968).

Środowisko mielenia wpływa na proces flotacji sfalerytu (Ray i Formanek 1960): dobrą flotację obserwowano dla ZnS w warunkach utleniających oraz silną jej depresję w warunkach redukujących (wywołanych kontaktem z ziarnami żelaza). Kontakt pirotynu z metalami prowadzi do katodowej polaryzacji tego siarczku, połączonej z równoczesną anodową korozją metalu, co niekorzystnie wpływa na flotację (Pawlica i Iwasaki 1985, Adam et al. 1984, Adam i Iwasaki 1984). Podobne efekty zaobserwowano dla galeny (Ray i Formanek 1960, Fahlstrom 1960), która flotowała źle w wyniku kontaktu z miękkimi stalami. Stale miękkie zostały uznane za najbardziej aktywne elektrochemicznie w kontakcie z wieloma minerałami (Bushel i Veitch 1975).

Nowak et al. (1984) zaproponowali następujące uszeregowanie par różnych minerałów według wzrastających efektów galwanicznych: chalkopiryt - piryt < galena - chalkopiryt < chalkozyn - chalkopiryt < chalkozyn - piryt < galena - piryt.

Z powyższego wynika, że rodzaj tworzywa, z którego jest wykonana aparatura do rozdrabniania i flotacji, może mieć znaczący wpływ na uzyski flotacyjne siarczków. Efekty galwaniczne minerał-metal mogą przyspieszyć szybkość korozji powierzchni metalu, stąd przy projektowaniu aparatury flotacyjnej należy brać pod uwagę również powyższe zjawiska.

Celem niniejszej pracy było, w oparciu o dane literaturowe, określenie elektrochemicznych warunków wiązania ksantogenianu i wydzielania elementarnej siarki na chalkopirycie, wykazanie możliwości powstawania efektów galwanicznych w wyniku kontaktu chalkopiryty z niektórymi metalami (żelazo, miedź, ołów, stal chromoniklowa), a także określenie ewentualnych skutków tego typu efektów na procesy elektrosorpcji KEtX lub tworzenia hydrofobowych pokryć bezkolektorowych w wyniku utlenienia jonów siarczkowych do siarki elementarnej. Ze względu na półprzewodnikowe własności chalkopiryty, jak też elektrochemiczny charakter procesów hydrofobizacji tego minerału, w badaniach zastosowano metody

elektrochemiczne (potencjometria, voltamperometria, pomiary potencjałów zwarcia).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały i sposób wykonania elektrod

Badane elektrody wykonano z naturalnych próbek chalkopirytu ze złóż LGOM, (Lubin Zach.) i złoża japońskiego. Badania rentgenograficzne wykazały dużą czystość tych minerałów (ok. 98% CuFeS_2).

Wybraną próbkę minerału szlifowano i obrabiano ręcznie na papierze ściernym do postaci prostopadłościanu o powierzchni ścian ok. $0,3-0,4 \text{ cm}^2$. Kontakt elektryczny próbki z przewodem miedzianym osiągnano za pomocą przewodzącej żywicy epoksydowej (Traduct BA-2902) firmy Tracon (USA). Po utwardzeniu połączenia próbkę zalewano żywicą nieprzewodzącą, elektrodę po związaniu żywicy szlifowano i polerowano na mokro papierami ściernymi 600 i 800. W podobny sposób wykonano elektrody metalowe, do przygotowania których wykorzystano próbki z czystego żelaza Armco, ze spektralnie czystej miedzi, ołowiu oraz stali chromikowej 1H18N9T.

Roztwory

Roztwory sporządzono z odczynników cz.d.a. i wody podwójnie destylowanej. Pomiary prowadzono w odtlenionych roztworach o pH 4,65 (bufor octanowy) i pH 9,2 (bufor boranowy). Ponieważ roztwory EtX łatwo ulegają rozkładowi (Jones i Woodcock 1982, Harris 1984), przygotowano je świeże przed każdą serią pomiarową z przekrystalizowanego w acetonie ksantogenu (*Loba-Chemie*, Austria). Roztwory siarczku sodowego otrzymywano przez dodanie wcześniej przygotowanego 0,1 M roztworu Na_2S do odpowiedniego roztworu buforowego. Do odtlenienia roztworów przed pomiarami używano azotu odtlenianego w podwójnej płucce pirogallolowej.

Aparatura i pomiary

Pomiary voltamperometryczne prowadzono w układzie trójelektrodowym. Wszystkie potencjały mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Szczegóły dotyczące pomiarów można znaleźć we wcześniejszych pracach (Chmielewski i Lekki, 1989; Chmielewski i Wheelock, 1991).

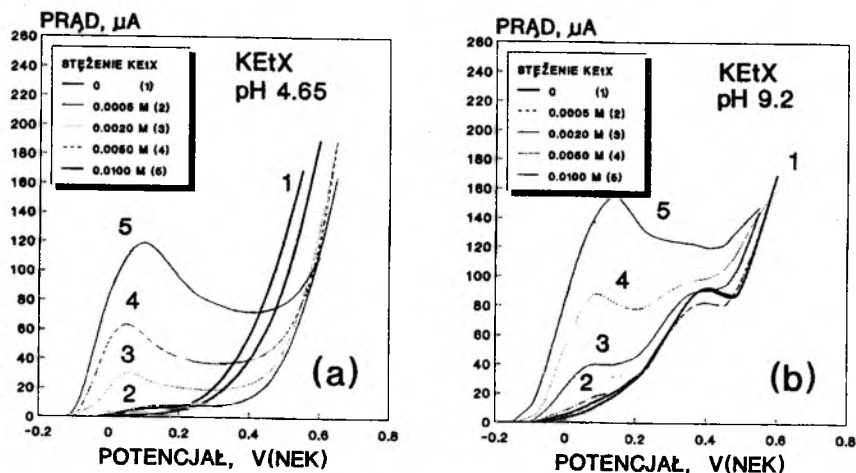
Pomiary potencjometryczne rejestrowano w ciągu ok. 5 min. dla elektrody chalkopirytowej i metalowej, a następnie elektrody zwierano i rejestrowano potencjał zwarcia, zaś po rozwarciu rejestrowano potencjał elektrody chalkopirytowej.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Polaryzacja elektrody chalkopirytowej w roztworach KEtX

Rysunki 1a i b przedstawiają serie pomiarów voltamperometrycznych elektrod chalkopirytowych w roztworach buforowych o pH 4,65 i pH 9,2, zawierających i nie zawierających etylowy ksantogenian potasowy (KEtX). Przebiegi krzywych potencjał-prąd zarejestrowane w czystych buforach dla obu próbek minerałów pochodzących z różnych złóż były identyczne, potwierdzając dużą ich czystość oznaczoną rentgenograficznie.

Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w buforach ilustrują proces anodowego utleniania chalkopirytu od potencjału spoczynkowego do około 0,5 V(NEK). Do ok. 0,25 V prąd anodowy jest niewielki, co świadczy o tym, że anodowe utlenianie chalkopirytu jest w tym obszarze nieznaczne. Wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,25 V dowodzi przyspieszenia procesu utleniania minerału. Krzywe



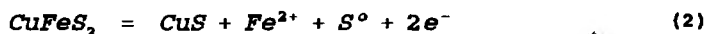
Rys.1. Krzywe woltamperometryczne dla chalkopirytu w roztworach buforowych o pH 4,65 (a) i 9,2 (b) zawierających KEtX.

Fig.1. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in buffered solutions of KEtX; (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2.

pokazane na rys.1b różnią się od krzywych z rys. 1a, a różnice wynikają ze zmiany szybkości i mechanizmu utleniania chalkopirytu w zależności od pH roztworu (Gardner i Woods 1979):



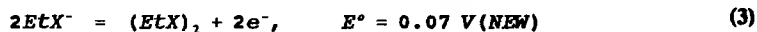
w roztworach zasadowych (rys.1b) i



w roztworach kwaśnych (rys.1a). Dla pH 9,2 i przy potencjale 0,4 V pojawia się pik (rys.1b), pochodzący od $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tworzącego się zgodnie z reakcją (1). Piku anodowego w tym zakresie potencjałów nie obserwuje się dla pH 4,65, tj. wówczas gdy anodowe utlenianie chalkopirytu przebiega według reakcji (2).

Elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu zostało potwierdzone metodami spektroskopii XPS (Buckley et al. 1985). Stwierdzono, że w zależności od pH w pierwszym etapie ma miejsce wydzielenie CuS , S^0 oraz Fe lub $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ponowny wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,5 V spowodowany jest roztrzaniem chalkopirytu z wydzieleniem jonów Fe^{2+} i Cu^{2+} (roztwory kwaśne) lub tworzeniem stałych produktów hydrolizy tych jonów (roztwory alkaliczne).

Wzrost prądu anodowego w obecności KEtX (rys. 1a, b) obserwowano w zakresie potencjałów, w którym szybkość utleniania samego minerału była niewielka. Ponieważ kształt piku rejestrowanego przy potencjale od ok. 0,06 do 0,1 V nie był zależny od pH roztworu, za najbardziej prawdopodobną przyjęto reakcję tworzenia dwuksantogenu:



co zgodne jest z najnowszymi danymi spektroelektrochemicznymi (Leppinen et al. 1988, 1989).

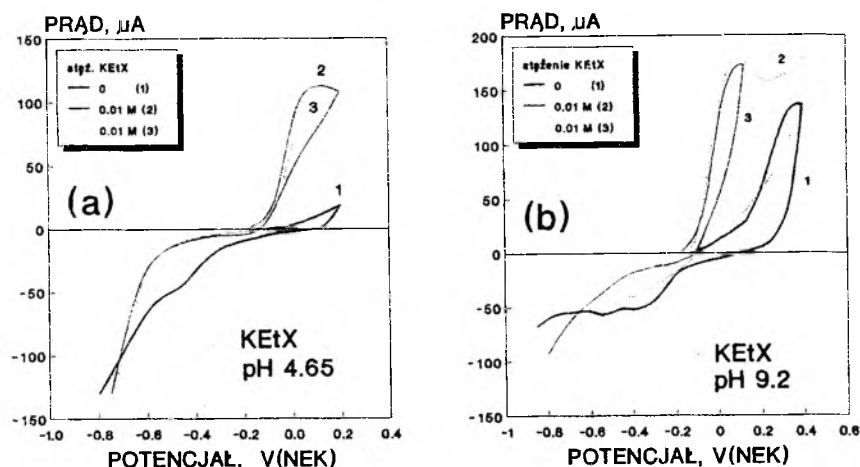
Wzrost natężenia prądu anodowego w układzie CuFeS_2 - KEtX obserwowany jest do potencjału około 0,1 V (rys. 1a,b). Powyżej potencjału 0,1 V widoczny jest spadek natężenia, a następnie ponowny wzrost przy potencjalach wyższych od 0,4 V (dla stężenia $\text{KEtX} = 0,005\text{M}$), związany z utlenianiem samego chalkopirytu. Można więc przyjąć, że zahamowanie procesu utlenienia EtX^- do $(\text{EtX})_2$ na chalkopirycie spowodowane jest obecnością dwuksantogenu (Allison et al. 1972). Późniejsze badania (Richardson i Walkera 1985) wykazały możliwość tworzenia połączenia CuEtX na powierzchni chalkopirytu w reakcji:



Potencjał równowagowy tej reakcji, wyliczony dla stężenia KEtX przyjętego w pracy Richardsona i Walkera ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), wynosi -0,34 V i jest zgodny z potencjałem początku flotacji chalkopirytu, którego wartość leży nieco poniżej potencjału równowagowego reakcji tworzenia $(\text{EtX})_2$. Elektrochemiczne badania (Roos et al. 1990) uzupełnione testami flotacyjnymi doprowadziły do wniosku, że największa hydrofobowość chalkopirytu w roztworach KEtX związana jest z równoczesnym pojawieniem się na powierzchni tego minerału CuEtX i $(\text{EtX})_2$. Autorzy ci przyjęli również, że początkowi flotacji przy potencjalach niższych od -0,3 V (NEK) odpowiada bezpośrednia reakcja chalkopirytu z ksantogieniem z utworzeniem CuEtX . Roos sugeruje również możliwość tworzenia CuEtX w reakcji między produktami utlenienia chalkopirytu i jonami EtX^- z roztworu.

Istotna zmiana poglądów na temat mechanizmu hydrofobizacji CuFeS_2 nastąpiła z chwilą zastosowania analizy produktów powierzchniowych za pomocą spektroskopii FTIR (Fourier Transform Infrared) "in situ" (Leppinen et al. 1988). Bez względu na proponowany mechanizm, najistotniejsze stało się wykazanie przez autorów braku flotacji ksantogienowej chalkopirytu przy potencjale niższym od -0,3 V (NEK), to jest w zakresie, gdzie wg naszych wyników nie obserwuje się jeszcze utleniania KEtX (rys. 1a, b). Reakcję (4) należy traktować z dużą ostrożnością, ponieważ nie przedstawiono żadnych dowodów obecności obu produktów na powierzchni CuFeS_2 . Późniejsze spektroelektrochemiczne wyniki Leppinena i współpracowników kwestionują poprawność tej reakcji. Analiza widm FTIR - ATR (Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflection) "in situ" pokazuje, że tworzenie CuEtX nie następuje zanim chalkopiryt nie utleni się do wolnego jonu Cu^{2+} . Widma "in situ" ATR dla układu CuFeS_2 - KEtX (pH 9,2, stężenie $\text{KEtX} = 10^{-3} \text{ M}$) (Leppinen 1988) pokazały, że dwuksantogen jest pierwszą formą, jaka pojawia się na powierzchni chalkopirytu przy potencjale 0,15 V. Miedziawy ksantogien etylu współistnieje z dwuksantogieniem od wartości potencjału 0,3V, czyli od początku utleniania samego chalkopirytu. W świetle powyższych danych najpoprawniejsza wydaje się interpretacja otrzymanych przez nas wyników zgodnie z mechanizmem podanym przez Leppinena i współpracowników.

Redukcja katodowa jest jedną z metod identyfikacji produktów utworzonych na elektrodzie w procesie anodowym. Pozwala ona na określenie potencjałów, przy których możliwa będzie desorpcja tych produktów. Z rysunków 2a i b widać, że krzywe katodowe (1) dla chalkopirytu, zarejestrowane w czystych roztworach buforowych, różnią się od krzywych katodowych (2, 3) rejestrowanych w roztworze KEtX . W czystym roztworze buforowym o pH 9,2 (rys.2b) pojawiają się dwa piki przy -0,4 V i -0,55 V, odpowiadające redukcji $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i siarki elementarnej. Dla pH 4,65 (rys.2a) przy potencjale -0,5 V obserwowany jest tylko pik redukcji siarki. W roztworach zawierających KEtX prądy katodowe są mniejsze



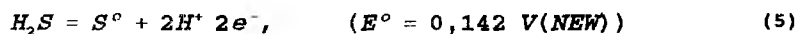
Rys.2. Krzywe anodowe i katodowe dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,65 i 9,2 w obecności KEtX

Fig.2. Anodic and cathodic curves for chalcopyrite electrode in buffered solutions of KEtX; (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2

od rejestrowanych w roztworach bez ksantogenu. Jest to spowodowane blokowaniem powierzchni chalkopirytu przez dwuksantogen, którego redukcji towarzyszy większe nadnapiecie niż redukcji S^0 i $Fe(OH)_3$. Począwszy od potencjału $-0,6$ V obserwuje się wzrost prądu odpowiadający katodowej redukcji (desorpcji) dwuksantogenu według reakcji odwrotnej do reakcji (3). Prądy redukcji rosną ze wzrostem ilości wydzielonego dwuksantogenu.

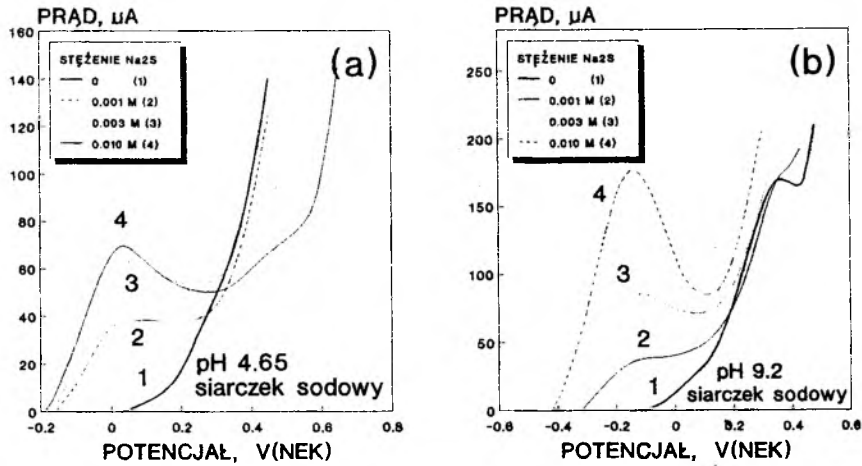
Polaryzacja elektrody chalkopirytowej w roztworach siarczku sodowego

Chalkopiryt może ulegać flotacji bezkolektorowej (Gardner i Woods 1979, Walter et al. 1986, Heyes i Trahar 1977). Hydrofobowość tego minerału wywołana jest obecnością siarki, która na jego powierzchni pojawia się bądź w wyniku utlenienia samego minerału (reakcje 1 i 2), bądź w wyniku utlenienia się H_2S , jonów HS^- i S^{2-} na powierzchni chalkopirytu:



Najnowsze dane elektrochemiczne (Woods et al. 1988) wykazały ponadto możliwość tworzenia polisiarczków S_x^{2-} obok elementarnej siarki. Gardner i Woods (1979) określili potencjał, przy którym następuje wydzielenie elementarnej siarki (reakcja 1 i 2). Jest to wartość bliska potencjałowi, przy którym obserwowano (Guy i Trahar 1985) początek bezkolektorowej flotacji chalkopirytu.

Rysunki 3a i b przedstawiają krzywe anodowe zarejestrowane na elektrodzie chalkopirytowej w roztworach Na_2S . Maksimum pików utleniania H_2S i HS^- , rosnących ze stężeniem siarczku, występuje przy

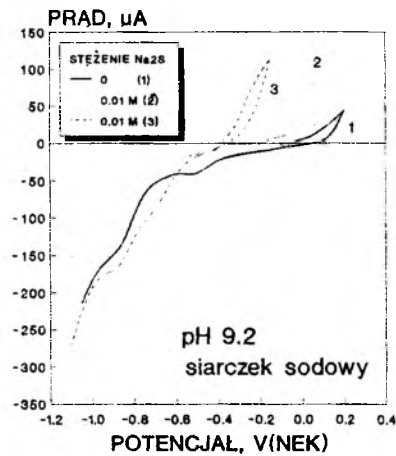


Rys.3. Krzywe voltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,65 (a) i 9,2 (b) zawierających siarczek sodowy

Fig.3. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in buffered solutions of Na_2S ; (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2

potencjał ok. 0 V(NEK). Wydzielające się na powierzchni chalkopiryty produkty blokują tę powierzchnię, powodując spadek natężenia prądu w zakresie potencjałów od 0 V do 0,3 V. Wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,3 V wiąże się z anodowym roztrawianiem samego chalkopiryty.

Obecność elementarnej siarki (blokującej powierzchnie elektrody) jako rezultat utleniania H_2S , można z całą pewnością stwierdzić jedynie w doświadczeniach prowadzonych w roztworach o pH 4,65 (rys.3a). Pomiary w roztworach o pH 9,2 (rys.3b) nie wykazały hamowania procesu anodowego przy potencjałach wyższych od 0,1 V. Potwierdzono tym samym słuszność wniosków Woodsa i współpracowników (Woods et al. 1988), którzy wykazali przeważający udział polisiarczków (S_x^{2-}) w produktach utleniania HS^- na elektrodzie chalkopirytowej w roztworach alkalicznych. Pomiary na elektrodzie chalkopirytowej wykazały (Hamilton i Woods 1984), że utlenienie jonów HS^- do S^2 na powierzchni CuFeS_2 przy pH 9,2 jest silniej hamowane niż np. na złocie, galenie czy pirycie. Przyczyną hamowania jest obecność stałych produktów utleniania chalkopiryty (polisiarczków). Stwierdzono równocześnie, że potencjał redukcji siarki na chalkopirycie jest o około 0,2 V przesunięty w kierunku katodowym w porównaniu z potencjałem dla pirytu czy galeny. Przesu-



Rys.4. Krzywe voltamperometryczne dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ (bufor pH 9,2)

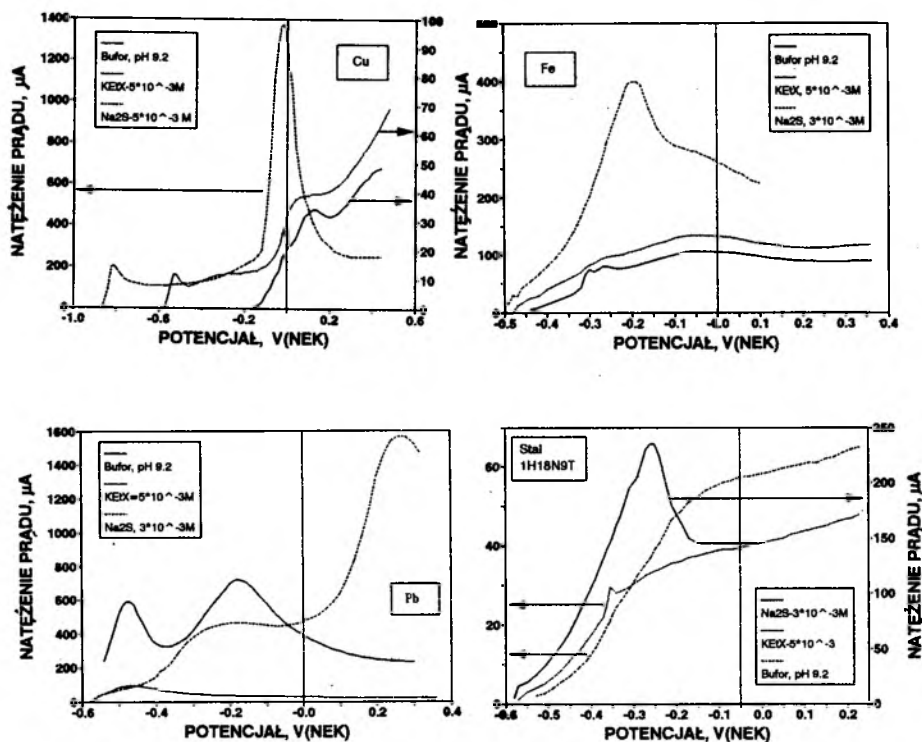
Fig.4. Voltammetric curves for $\text{CuFeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ system (buffer pH 9.2)

nięcie takie widoczne jest również na krzywych katodowych zarejestrowanych przy pH 9,2 (rys.4).

Katodowa polaryzacja CuFeS_2 , następująca po procesie anodowym (rys.4), pozwala zidentyfikować obecność produktów na powierzchni i określić potencjał ich redukcji. Krzywą 1 zarejestrowano w czystym roztworze buforowym, kolejne (2 i 3) ilustrują katodową redukcję różnej ilości siarki wydzielonej z roztworu Na_2S . Stąd od wartości potencjału $-0,6\text{ V}$ widoczny jest wzrost prądu katodowego, związany z redukcją siarki wydzielonej w procesie anodowym. Próby identyfikacji siarki na powierzchni chalkopirytu i powiązanie jej ilości z flotowalnością nie doprowadziły dotychczas do jednoznacznych wniosków (Luttrell i Yoon 1984).

Jednak bez względu na mechanizm hydrofobizacji bezkolektorowej, z pomiarów voltamperometrycznych można określić zarówno zakresy potencjałów, w których dochodzi do utworzenia produktów hydrofobowych, jak też zakresy potencjałów redukcji produktów hydrofobowych, np. w wyniku tworzenia mikroogniw.

Jeśli więc wywołane zostaną zmiany potencjału na granicy chalkopiryt-roztwór (dodanie utleniacza lub reduktora, utworzenie mikroogniw) spodziewać się można istotnych zmian w stopniu pokrycia minerału kolektorem lub siarką, a stąd i istotnych zmian flotowalności minerału.



Rys.5. Polaryzacja elektrod Cu, Fe, Pb i stali 1H18N9T w roztworach KEtX i Na_2S o pH 9,2

Fig.5. Polarization of Cu, Fe, Pb, and 1H18N9T steel electrodes in KEtX and Na_2S solutions (pH 9.2)

Korozja anodowa metali w obecności KEtX i Na₂S

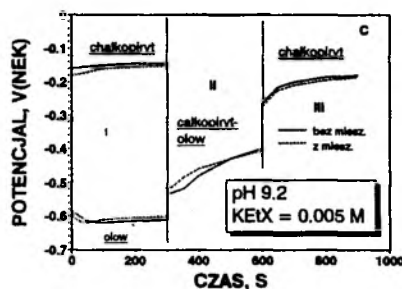
Ponieważ w krótkozwartym ogniwie siarczek-metal, ten ostatni pełni zwykle rolę anody, wykonano pomiary polaryzacji anodowej elektrod metalowych w czystych buforach. w obecności KEtX oraz Na₂S, przykładowe zależności przedstawiono na rys. 5a, b, c, d. Na podstawie otrzymanych wyników można przyjąć, że korozja żelaza, miedzi, ołowiu i stali 1H18N9T będzie bardziej intensywna w obecności Na₂S niż KEtX, a jej efektem będzie tworzenie siarczków lub ksantogenianów odpowiednich metali. Zwiększonej korozji metali towarzyszyć będą zwiększone efekty galwaniczne par: chalkopiryt-metal. Okazało się, że można oczekiwać wzrostu efektu galwanicznego w obecności siarczków zarówno w roztworach słabo kwaśnych (pH 4,65), jak i w alkalicznych (pH 9,2). Można też oczekiwać, że efekty galwaniczne ulegną zwiększeniu w środowisku słabo kwaśnym w obecności KEtX.

Pomiary potencjałów zwarcia

Chalkopiryt znajdujący się w kontakcie z metalem o niższym niż ten mineral potencjale spoczynkowym (bardziej aktywnym anodowo) stanie się katodą w tak utworzonym ogniwie. Wpływ ogniwa na proces wiązania kolektora lub wydzielania hydrofobowej warstewki siarki zależy od głębokości zmian potencjału CuFeS₂ zwanego z metalem. Zmiany potencjału ziarn chalkopiryty na bardziej ujemne mogą prowadzić do hamowania sorpcji kolektora lub wręcz do jego desorpcji. Efekt ten można najlepiej ocenić porównując wartości potencjałów par galwanicznych CuFeS₂-metal ze zmierzonymi wcześniej (rys. 1 i 3) krzywymi woltamperometrycznymi chalkopiryty w obecności KEtX lub Na₂S.

Na rys. 6 pokazano przykładowy pomiar potencjałów rozwartych (I) i zwartych (II) elektrod ołowianej i chalkopirytowej oraz potencjału elektrody chalkopirytowej po rozwarciu (III) w roztworze buforowym o pH 9,2 w obecności KEtX. W tabeli I zestawiono natomiast wartości potencjałów chalkopiryty i potencjałów zwarcia dla wszystkich badanych par elektrod. Pomiary wykazały, że największe obniżenie potencjału chalkopiryty ma miejsce w przypadku jego zwarcia z żelazem i ołowiem; najmniejsze zaś w przypadku zwarcia z miedzią i stalą 1H18N9T.

Porównanie wartości potencjałów zwarcia chalkopiryt-metal z wynikami pomiarów woltamperometrycznych chalkopiryty w obecności ksantogenianu lub siarczku sodowego prowadzi do wniosku, że kontakt ziarn chalkopiryty z żelazem lub ołowiem wywołuje znaczne obniżenie potencjału chalkopiryty. Takie obniżenie zawsze uniemożliwi wydzielenie lub doprowadzi do zredukowania hydrofobowych produktów wydzielonych na chalkopirycie. Kontakt ziaren chalkopiryty z miedzią lub stalą 1H18N9T spowoduje mniejsze efekty lub nie wywoła ich w ogóle, w zależności od pH roztworu. Biorąc jednak pod uwagę elektrochemiczny charakter oddziaływań chalkopiryt-KEtX lub chalkopiryt - S²⁻ i HS⁻ uzyskane zależności uświadamiają konieczność uwzględniania efektów galwanicznych, które w pewnych przypadkach mogą drastycznie zmienić właściwości flotacyjne chalkopiryty.



Rys. 6. Potencjały spoczynkowe i potencjały zwarcia w układzie CuFeS₂-Pb w roztworze o pH 9,2

Fig. 6. Rest potentials and short circuit potentials for CuFeS₂-Pb system (pH 9.2)

Tabela 1. Porównanie potencjałów spoczynkowych chalkopirytu z potencjałami zwarcia chalkopiryt-metal w roztworach KEtX i Na₂S

ROZTWÓR	POTENCJAŁ, V (NEK)				
	CuFeS ₂	CuFeS ₂ -Fe	CuFeS ₂ -Pb	CuFeS ₂ -Cu	CuFeS ₂ -stal
roztwór buforowy, pH 4.65	+0.04 - +0.09	-0.57	-0.48	-0.02	-0.10
rozt. bufor., pH 4.65 + 0.005 M KEtX	-0.06 - +0.08	-0.60	-0.53	-0.10	-0.14
rozt. bufor., pH 4.65 + 0.005 M Na ₂ S	-0.04 - +0.05	-0.69	-0.52	-0.18	-
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M Na ₂ S	-0.10 - -0.14	-0.23	-0.47	-0.10	-0.15
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M KEtX	-0.1 - -0.15	-0.36	-0.40	-0.22	-0.26
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M Na ₂ S	-0.32	-0.45	-0.50	-0.36	-

PODSUMOWANIE

Woltamperometryczne pomiary elektrody chalkopirytowej w roztworach KEtX i Na₂S wykazały, że elektrochemiczne procesy wiązania ksantogenu oraz wydzielania produktów utlenienia jonów siarczkowych zachodzą w zakresie potencjałów, w którym nie obserwuje się utleniania samego chalkopirytu. W oparciu o uzyskane wyniki i dane literaturowe stwierdzono, iż produktem utlenienia KEtX, zarówno w roztworach kwaśnych jak i alkalicznych, jest dwuksantogen (EtX)₂, zaś produktem utlenienia jonów siarczkowych jest siarka (roztwory kwaśne) lub mieszanina siarki i wielosiarczków (roztwory alkaliczne).

Pomiary polaryzacji elektrod Fe, Pb, Cu i stali 1H18N9T oraz potencjałów zwarcia w układach chalkopiryt-metal wykazały możliwość powstawania ogniw galwanicznych, w których chalkopiryt pełni funkcje katody. W wyniku efektów galwanicznych zachodzi znacznie obniżenie potencjału chalkopirytu. Efekt ten może doprowadzić do całkowitego zahamowania wydzielania (EtX)₂ i S⁰ (miedź, stal), bądź do katodowej redukcji i desorpcji wcześniej utworzonych produktów. Można zatem oczekiwać istotnego obniżenia flotowalności chalkopirytu w przypadku jego kontaktu z tymi metalami.

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

LITERATURA

- Adam K., Natarajan K. A., Iwasaki I., *Int. J. Min. Process.* 12(1984)39-54.
 Adam K., Iwasaki I., in: *Proc. Inter. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Process.*, Eds: P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, *Electrochem. Soc. Inc.*, Pennington, (1984) p.66.
 Allison S.A., Goold L.A., Nicol M.J., Granville A., *Metall. Trans.*, 3(10)- (1972)2613-2618.
 Buckley A.N., Woods R., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing.*, Eds. P.E. Richardson, S. Srinivasan, R. Woods, *The Electrochemical Society, Inc.*, Pennington 1984, p.286-297.
 Bushell L.A., Veitch M.L., *J. South. Afr. Inst. Min. Met.* 76(1975)143.

- Chmielewski T., Lekki J., *Minerals Engng.*, 2(3)(1989)387-391.
- Chmielewski T., Wheelock T.D., in: *Processing and Utilization of High Sulfur Coals IV*, P.R.Dugan, D.R.Quigley, and Y.A.Artia (Eds.), Elsevier, Amsterdam 1991, pp.295-307.
- Fahlstrom P. H., Discussions., *Proceed.Int.Min.Process.Congr.* 1960, I.M.M., London, p.382.
- Gardner J. R., Woods R., *Int.J.Minor.Process.*, 6(1979)1-16.
- Gardner J.R., Woods R., *J.Electroanal.Chem.*, 100(1979)447-459.
- Guy P.J., Trahar W.J., in: *Flotation of Sulphide Minerals*, K.S. Eric Forsberg (Editor) Elsevier, Amsterdam - Oxsford - New York - Tokio, 1985, pp.91- 109.
- Hamilton I.C., Woods R., *J.Electroanal.Chem.*, 118(1981)327-343.
- Hamilton I.C., Woods R., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Richardson P.E., Srinivesan S., Woods R., (Editors), *Electrochem. Soc. Inc.*, Pennington 1984, pp.250-285.
- Harris P.J., *S.Afr.J.Chem.*, 37(1984)91-95.
- Heyes G.W., Trahar W.J., *Int.J.Minor.Process.* 4(1977)317-344.
- Janetski N.D., Woodburn S.I., Woods R., *Int.J.Minor. Process.*, 4(1977)227- 239.
- Jones M.H., Woodcock J.T., *Int.J.Minor.Process.* 10(1982)1-24.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., in: *Electrochemistry in mineral and metal processing II*, Richardson P.E., Woods R. (Editors), *Electrochem.Soc.Inc.*, Pennington 1988, pp.49-65.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., *Int.J.Minor.Process.*, 26(1989)259- 274.
- Luttrell G.H., Yoon R.H., *Int.J.Min.Proces.*, 1984, In press.
- Majima H., Takeda M., *Trans SME/AIME*, 241(1968)431.
- Nowak P., Krauss E., Pomianowski A., *Hydrometallurgy* 12(1984) 95-110.
- Pavlica J.J., Iwasaki I., *SME/AIME*, 272(1984)1885.
- Rao S.R., Moon K.S., Leja J., M.C. Fuerstenau (Editor), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1. *Am.Inst.Min.Metall. Eng.*, 1976, p.509.
- Ray M, Formanek V., in: *Proceed.Int.Min.Process.Congr.* 1960, I.M.M. London, p.343.
- Richardson P.E., Maust E.E., Jr., in: M.C. Fuerstenau (Editor), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1. *Am.Inst.Min.Metall. Eng.*, 1976 p.364-392.
- Richardson P.E., Walker G.W., in: *Proc. XVth Int. Min. Proc. Congres, Cannes, tom II*, pp.198-210, 1985.
- Roos J.R., Celis J.P., Sudarsono A. S., *Int.J.Minor.Process.*, 28(1990)- 231-245.
- Walker G.W., Stout III J.V., Richardson P.E., *Int.J.Minor.Process.*, 12(1984)55-72.
- Walker G.W., Watters C.P., Richardson P.E., *Int.J.Minor.Process.*, 18(1986)- 119-137.
- Woods R., *J.Phys.Chem.*, 75(1971)354-362.
- Woods R., Constable D.C., Hamilton I.C., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II*, Richardson P.E., Woods R. (Editors), *The Electrochem.Soc.Inc.*, Pennington 1988, pp.113-130.

CHMIELEWSKI T. and WALASZEK B., *Electrochemical processes in the CuFeS₂-K₂EtX and CuFeS₂-Na₂S systems. Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992), 111-121 (Polish text)

Potentiometric, voltammetric and short circuit potential measurements have been performed with CuFeS₂ to determine the electrochemical conditions of formation of dixanthogen and deposition of elemental sulphur by oxidation of S²⁻ and HS⁻ ions as well as reduction of both (EtX)₂ and S₀ on the chalcopyrite surface. An essential influence of the applied potential was established on formation of (EtX)₂ and S⁰. The evidences were also presented indicating remarkable decrease of the potential due to galvanic contact of CuFeS₂ with Fe, Pb, Cu, and stainless steel. This leads to the reduction of hydrophobic products on the mineral surface. The significant decrease in flotation recovery is expected for chalcopyrite being short circuited with examined metals.

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ *
Barbara KACZMAREK **

OCENA MOŻLIWOŚCI WYDZIELANIA MINERAŁÓW CIĘŻKICH Z PIASKÓW SZKLARSKICH Z REJONU BIAŁEJ GÓRY

Jednym z zanieczyszczeń w piaskach szklarskich eksploatowanych w rejonie Białej Góry koło Tomaszowa Mazowieckiego są minerały ciężkie. Ich obecność jest jedną z przyczyn dość niskiej jakości produkowanego w Białej Górze surowca szklarskiego. W pracy zauważono, że przy pomocy wzbogacania grawitacyjnego możliwe jest usunięcie z piasków minerałów ciężkich, co równocześnie powoduje podwyższenie klasy jakościowej produktu sprzedanego zakładu przerobczego w Białej Górze. Stwierdzono również, że otrzymane koncentraty grawitacyjne mogą być źródłem wysokojakościowych koncentratów tytanowych i cyrkonowych.

WSTĘP

W okolicach Tomaszowa Mazowieckiego na terenie tzw. Synkliny Tomaszowskiej znajdują się duże, powstałe w okresie kredy, złoża okruczowe wykorzystywane od ponad 70 lat jako źródło piasków szklarskich, formierskich, zwirków filtracyjnych, a także ilów ceramicznych. Udokumentowane tam zasoby piasków szklarskich stanowią niemal 80 % całości zasobów tego surowca w Polsce [1,2]. Aby spełnić wymagania przemysłu szklarskiego materiał ze złoża musi być poddany przeróbce w celu wydzielenia odpowiedniej klasy ziarnowej piasku oraz usunięcia naturalnych zanieczyszczeń. Najważniejszymi zanieczyszczeniami w piaskach szklarskich są składniki ilaste oraz składniki barwiące, związane często z obecnością minerałów ciężkich. Zarówno pierwsze, jak i drugie, mogą być potraktowane jako cenne składniki towarzyszące.

Minerały ciężkie z surowców okruczowych to najbardziej odporne chemicznie i mechanicznie minerały akcesoryczne pochodzące ze skał magmowych uległych procesom wietrzenia. Piaski kwarcowe wraz z kaolinem są uważane za końcowy produkt tego wietrzenia i zawierają najczęściej od dziesiątych części procenta do kilku procent minerałów ciężkich takich jak cyrkon, $ZrSiO_4$; rutil, TiO_2 ; ilmenit, $FeTiO_3$; hematyt, Fe_2O_3 ; magnetyt, Fe_3O_4 ; tytanomagnetyt, monacyt, $(Ce,TR)PO_4$; czasami kasyteryt, SnO_2 i złoto rodzime, Au. Ze złóż okruczowych (piasków) pochodzi prawie 100% światowej produkcji cyrkonu, 50% koncentratów tytanu, 40% ziem rzadkich, 30% wolframu, a także około 20-30% złota i platyny [3,4,5].

W piaskach z rejonu Synkliny Tomaszowskiej stwierdzono zróżnicowane zawartości minerałów ciężkich, co pokazuje tabela 1 sporządzona na podstawie danych M. Błaszak [6].

* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

** Instytut Górnictwa Odkrywkowego "Poltegor", Dział w Warszawie, ul. Augustówka 5, 02-982 Warszawa

Tabela 1. Zawartości minerałów ciężkich w piaskach na terenie Synkliny Tomaszowskiej (według pracy [6])

Rejon złoża	Zawartość minerałów ciężkich, %	Uwagi
1. Biała Góra	0.82	eksploatowane
2. Grudzeń Las	1.06	przygotowane do eksploatacji
3. Wyganów	2.02	nie eksploatowane
4. Góry Trzebiatowskie	0.04	nie eksploatowane
5. Radonia	0.27	nie eksploatowane

Eksploatacja piasków szklarskich prowadzona jest obecnie w rejonie Białej Góry, a inne rejonu tego złoża przewidywane są do wykorzystania w niedalekiej przyszłości. Produkowany w Białej Górze piasek szklarski jest zaliczany do IV klasy jakościowej. Jest to wynikiem stosowanego procesu przerobczego, polegającego na rozmywaniu, odmywaniu zanieczyszczeń i mokrej klasyfikacji. Przyczyną tego, że produkowane w Białej Górze piaski szklarskie są dość niskiej klasy jakościowej, jest wcześniej wspomniana stosunkowo wysoka zawartość związków żelaza i tytanu, związana w dużym stopniu z obecnością w surowcu minerałów ciężkich [7,8,9], których się nie usuwa. Z podobnymi, opisanymi w literaturze przypadkami (np. w pracach [10,11]), można spotkać się w innych złożach piasków szklarskich.

Tematem tej pracy jest ocena możliwości wydzielenia minerałów ciężkich z końcowych, klasyfikowanych produktów przeróbki piasków szklarskich z zakładu Tomaszowskich Kopalń Surowców Mineralnych (T.K.S.M.) "Biała Góra". Piaski te, dostarczone jako materiał do naszych badań, spełniały wymagania Polskiej Normy [12] dla piasku szklarskiego klasy IV. Wydzielenie minerałów ciężkich, jak przypuszczaliśmy, powinno spowodować podwyższenie jakości tych produktów. Celem pracy było wydzielenie minerałów ciężkich w postaci koncentratów kolektywnych, ocena ich składu chemicznego i mineralogicznego oraz próby ich rozdzielania na produkty możliwie monomineralne. Rozdzielenie koncentratów kolektywnych miało na celu określenie możliwości wykorzystania otrzymanych minerałów ciężkich.

Prezentowane badania traktowaliśmy jako technologiczne, mające na względzie z jednej strony jakość produkowanych piasków szklarskich, z drugiej strony były one wstępnym rozpoznaniem (nikt wcześniej takich badań nie wykonywał) problemu wykorzystania minerałów ciężkich z piasków z rejonu Białej Góry. Badania te były wstępne również dlatego, że przedmiotem badań były tylko produkty przeróbki, a nie surowiec ze złoża.

MATERIAŁY DO BADAŃ, METODYKA I URZĄDZENIA

Badaniom poddano 2 próbki produktów handlowych, dostarczone z T.K.S.M. "Biała Góra", wzięte z bieżącej produkcji zakładu:

Próbka 1 -piasek szklarski klasy IV, o uziarnieniu 0,1-0,5 mm, główny produkt sprzedawczy zakładu (100 kg),

Próbka 2 -produkt młkowy, o uziarnieniu 0,06-0,15 mm (150 kg).

Otrzymane próbki były w stanie wilgotnym. Po wysuszeniu uśredniono je i pomniejszono na kwartowniku oraz pobrano po około 1-2 kg materiału do badań chemicznych, mineralogicznych, granulometrycznych i zawartości minerałów ciężkich. W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczenia składu ziarnowego badanych próbek, natomiast ich charakterystykę chemiczną pokazano w tabeli 3. Oznaczenia zawartości frakcji minerałów ciężkich zamiesz-

Tabela 3. Charakterystyka chemiczna badanych próbek piasków.

Próbka	Zawartości, %				
	f. m. c.*	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Próbka 1	0,20	0,038	0,091	0,22	99,4
Próbka 2	0,42	0,066	0,57	0,46	99,0

* f. m. c. - frakcja minerałów ciężkich

czono w drugiej kolumnie tej tabeli. Badania mineralogiczne obu nadaw do badań wykazały, że minerały ciężkie koncentrują się głównie w najdrobniejszych klasach ziarnowych - poniżej 0,16 mm.

Po uśrednieniu próbki 1 i 2 poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu. Badania te prowadzono na laboratoryjnym stole koncentracyjnym typu Wilfley o powierzchni roboczej około 0,6 m², według schematu pokazanego w górnej części rys.1. Wydzielone koncentraty oraz otrzymane półprodukty i odpady wysuszone oraz oznaczono w nich zawartości minerałów ciężkich. Grawitacyjne koncentraty kolektywne otrzymane z obu próbek, po stwierdzeniu ich zbliżonego do siebie składu, zmieszano i poddano rozdzielaniu magnetycznemu przy użyciu laboratoryjnego separatora typu "Frantz Isodynamic". Frakcje niemagnetyczne, otrzymane po separacji magnetycznej, doczyszczano grawitacyjnie w celu usunięcia kwarcu i poddano flotacji (bez optymalizacji procesu) w celu wydzielenia cyrkonu według metody opisanej w pracy [13]. Schemat tych operacji pokazano na rys.1.

Oznaczenia zawartości minerałów ciężkich wykonywano przy użyciu czterobromoetanu. Badania mineralogiczne wykonywano przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. Główne składniki tworzące frakcję minerałów ciężkich poddano także badaniom mikroskopowym przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego "Stereoscan 180" firmy Cambridge Instruments z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej firmy Link Systems. Te ostatnie badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej. Analizy chemiczne wykonano w Laboratorium Analitycznym Zakładu "Hydromet" w Kowarach (Zr, Ti, TR, Fe) oraz w Laboratorium Chemicznym kopalni (KIZPPS) "Osiecznica" (SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃). Analizy spektralne wykonano w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.

OGÓLNIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W tabeli 4 zestawiono wyniki ilościowych analiz spektralnych frakcji minerałów ciężkich wydzielonych z próbki 1 i próbki 2. W tabeli 5 zestawiono wyniki obserwacji mikroskopowych frakcji minerałów ciężkich, wydzielonych z badanych próbek, a w tabeli 6 wyniki oznaczeń chemicznych tych frakcji. Analizy spektralne minerałów ciężkich, oprócz spodziewanych wysokich zawartości tytanu i cyrkonu, wykazały znaczące koncentracje uranu oraz toru, a także boru, manganu i wolframu.

Tabela 4. Wyniki analiz spektralnych f.m.c.

Tabela 2. Skład ziarnowy badanych próbek piasku szklarskiego				Pier-wiastek	Zawartość, %	
Lp.	Kl. ziarnowa [mm]	Wychód, %			Próbka 1	Próbka 2
		Próbka 1	Próbka 2			
1.	+ 0,5	0,1	-	B	1,0-10,0	1,0 -10,0
2.	0,4 - 0,5	1,0	0,8	Co	0,001	0,01
3.	0,3 - 0,4	7,3	1,8	P	-	1,0
4.	0,25 - 0,3	18,8	4,3	Al	10,0	1,0
5.	0,20 - 0,25	24,1	8,2	Zr	1,0-10,0	1,0-10,0
6.	0,16 - 0,20	31,4	25,1	Fe	10,0	10,0
7.	0,125- 0,16	14,6	33,4	Mg	0,1-1,0	0,1
8.	0,1 - 0,125	1,9	13,3	Mn	0,1-1,0	0,1
9.	- 0,1	0,8	13,1	Th	0,1	0,1-1,0
				U	0,1	0,1
				Sn	0,001	0,001
				W	-	0,01-0,1
				Ga	0,01	0,01-0,1
				Cr	0,1-1,0	0,1-1,0
				Ca	0,1-1,0	0,1
				V	0,1-0,01	0,1-0,01
				Y	0,1	0,1
				Ti	10,0	10,0
				Zn	0,1-0,01	0,1-0,01
				Sr	0 1-0,01	0,1-0,01
		100,0	100,0			

Tabela 5. Oznaczenia mikroskopowe minerałów ciężkich w badanych próbkach

f.m.c. wydzielona z:	zawartości, %					
	cyrkon	leukoksen	rutyl	minerały opakowe	monacyt	Inne*
Próbki 1	31,2	12,8	12,5	28,1	-	15,4
Próbki 2	49,0	8,2	12,8	19,6	2,8	5,4

*jako inne oznaczono głównie turmalin, pirokseny, dysten, staurolit i chloryt

Obserwacje mineralogiczne frakcji minerałów ciężkich wydzielonych z nadawy (tabela 5), jak i później wydzielonych koncentratów grawitacyjnych wykazały, że głównymi składnikami tej frakcji jest cyrkon, rutyl, leukoksen, ilmenit i niewielkie ilości innych minerałów ciężkich. Identyfikacji poszczególnych minerałów dokonano także przy pomocy mikroskopy rentgenowskiej. Na fotografii zamieszczonej na rys.2 pokazano obraz

skaningowy wydzielenych ziarn minerałów ciężkich, a na rys.3 widma rentgenowskie tych ziarn. Widma te, jak i widma otrzymane dla wielu innych ziarn, wskazują na duży stopień czystości indywidualnych ziarn.

Tabela 6. Charakterystyka chemiczna frakcji minerałów ciężkich

Zawartość we f.m.c.	ZrSiO ₄ [*] , %	TiO ₂ , %	TR ₂ O ₃ ^{**} , %	Fe, %
Próbka 1	17,22	40,74	0,1	6,88
Próbka 2	23,15	32,29	0,17	5,22

* wartość przeliczona z oznaczenia zawartości Zr, %

** TR₂O₃ - suma tlenków pierwiastków ziem rzadkich.

Tabela 7. Bilans wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki 1

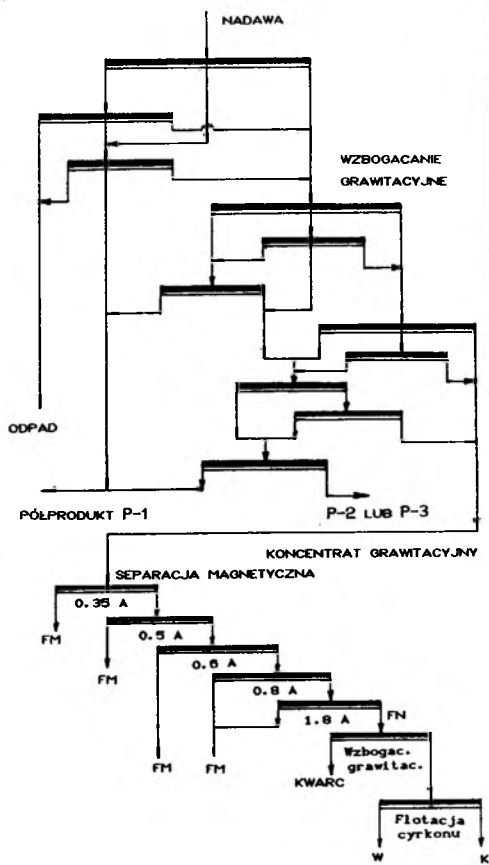
Produkt	Wychód γ, %	f.m.c., %	Uzysk f.m.c. ε, %
Koncentrat	0,23	62,45	69,96
Półprodukt 2	1,49	0,58	4,21
Półprodukt 1	3,81	0,40	7,42
Odpad	94,47	0,04	18,41
Nadawa z bilansu	100,00	0,21	100,00
Nadawa oznaczona		0,20	

Tabela 8. Bilans wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki 2

Produkt	Wychód γ, %	f.m.c., %	Uzysk f.m.c.
Koncentrat 1	0,14	100,0	31,84
Koncentrat 2	0,40	45,27	41,18
Półprodukt 2	3,02	1,14	7,82
Półprodukt 1	1,65	0,68	2,55
Odpad	94,79	0,077	16,60
Nadawa z bilansu	100,00	0,44	100,0
Nadawa oznaczona		0,42	

Oznaczenia chemiczne (tabela 6) i mineralogiczne wskazują, że skład minerałów ciężkich w badanym materiale jest bardzo korzystny ze względu na wysokie zawartości cyrkonu i minerałów tytanowych przy dość niskiej zawartości żelaza i niewielkiej ilości metali ziem rzadkich (TR).

W tabelach 7 i 8 zestawiono bilanse wzbogacania grawitacyjnego badanych próbek piasków. Koncentraty doprowadzono do maksymalnej zawartości frakcji minerałów ciężkich (f.m.c.) rzędu 60-70 %, planując usunięcie reszty kwarcu po separacji magnetycznej, jak

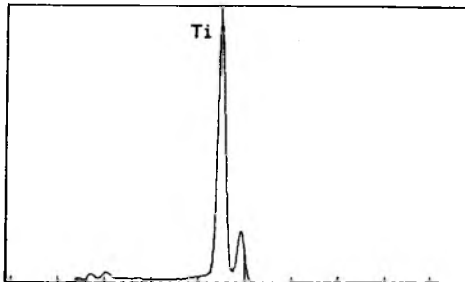


Rys.1. Schemat wykonanych doświadczeń
Fig.1. Experimental flowsheet



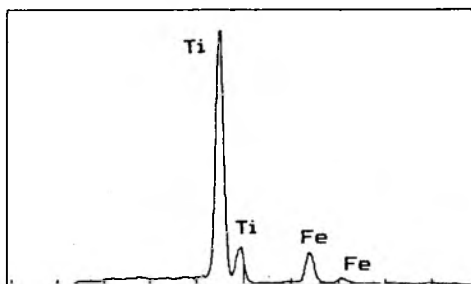
Rys.2. Obraz skanningowy typowych ziarn mineralów ciężkich: a) rutil, b) cyrkon, c) leukoksen, pow. 300 x

Fig.2. SEM micrograph showing grains of typical heavy minerals: a) rutile, b) zircon, c) leucoxene



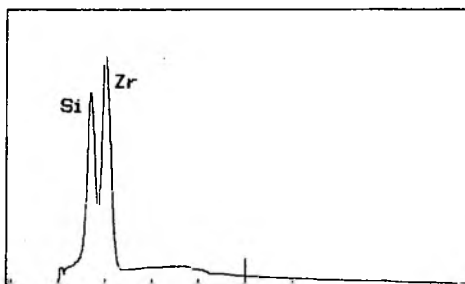
Rys.3. Widmo rentgenowskie ziarna "a" (rutylu)

Fig.3. X-ray spectrum for the grain "a" (rutile)



Rys.5. Widmo rentgenowskie ziarna "c" (leukoksen)

Fig.5. As Fig.2 for grain "c" (leucoxene)



Rys.4. Widmo rentgenowskie ziarna "b" (cyrkon)

Fig.4. As Fig.2 for grain "b" (zircon).

to pokazano na schemacie na rys.1.

Wzbogacanie grawitacyjne na stole koncentracyjnym w skali laboratoryjnej wykazało dobrą wzbogacalność minerałów ciężkich, choć ich bardzo drobne uziarnienie stwarza pewne trudności zwłaszcza w skali laboratoryjnej, nie dysponującej zawrotami półproduktów. Schemat wzbogacania grawitacyjnego, pokazany jako część rys.1, robi wrażenie rozbudowanego, w istocie jest bardzo prosty. Jego skomplikowany wygląd bierze się stąd, że usiłowano symulować obieg zamknięty wielokrotnie powtarzając operacje czyszczenia półproduktów w cyklu otwartym. W urządzeniach przemysłowych operacje te skupiają się praktycznie w jednej operacji głównej z dwoma czyszczeniami koncentratu i zawrotem półproduktów. Otrzymane koncentraty grawitacyjne z uzyskami rzędu 70% przy zawartości minerałów ciężkich około 60-70% wskazują na wysoki stopień wzbogacania rzędu 200-300 razy. Oczywiście dalsze podwyższenie jakości koncentratów do około 90% f.m.c. nie powinno stanowić problemu i można sądzić, że przy obiegach zamkniętych utrzyma się wysoki uzysk rzędu 70-80%. Odpady po wzbogacaniu grawitacyjnym, czyli oczyszczony z minerałów ciężkich piasek szklarski, wykazywały w obu próbkach niższe niż w nadawie zawartości żelaza i tytanu, co według obowiązującej w przemyśle szklarskim normy [12] kwalifikowało ten materiał do surowca szklarskiego klasy III, a nawet klasy II.

Koncentraty grawitacyjne z obu próbek zmieszano i poddano separacji magnetycznej. Nadawa do tej operacji przy pominięciu obecnych w niej ziarn kwarcu (składnik ten usunięto po separacji magnetycznej, rys.1), zawierała około 35% ziarn cyrkonu i ponad 55% ziarn minerałów tytanu. Rozdział koncentratu kolektywnego przy pomocy separacji magnetycznej na precyzyjnym separatorze typu izodynamicznego wykazał, że w miarę zwiększania natężenia pola magnetycznego z badanego materiału można wydzielić następujące grupy minerałów (tabela 9):

- nieprzeźroczysty, silnie zubożony w żelazo ilmenit, co świadczy o dużym stopniu jego leukoksenizacji
- monacyt, na ogół silnie poprzerastany minerałami tytanu i cyrkonu
- leukoksen przechodzący w rutyl, oba te minerały zawierają od 6 do ok. 1% Fe i mają słabe własności magnetyczne
- rutyl o bardzo niskiej zawartości żelaza (dziesiąte części %), nie wykazujący właściwości magnetycznych
- cyrkon o nikłej lub niewielkiej ilości zanieczyszczeń obcych.

Te dwa ostatnie minerały grupują się w trakcie separacji magnetycznej we frakcji niemagnetycznej, a ich własności mineralogiczne sugerują, że ich rozdział prawdopodobnie będzie możliwy przy użyciu separacji elektrycznej lub flotacji. Wyniki testu flotacji tego produktu wykonanego według procedury opisanej w pracy [13], umieszczono w zestawieniu bilansu rozdziału w tabeli 9. Niewielkie ilości ziarn minerałów ziem rzadkich, których obecność sugerowały oznaczenia chemiczne badanych koncentratów, znalazły się we frakcji średniomagnetycznej. Nośnikiem ziem rzadkich jest monacyt. Potwierdziły to przede wszystkim obserwacje optyczne, a także wykonane (nie prezentowane w tej pracy) szczegółowe oznaczenia chemiczne. Badania mikroskopowe i chemiczne produktów separacji magnetycznej wykazały, że najsilniej magnetyczna frakcja zawiera ponad 90% silnie

zleukoksenizowanego ilmenitu. Frakcje średnio- i słabomagnetyczne zawierały głównie

Tabela 9. Bilans rozdziału (schemat na rys.1) grawitacyjnego koncentratu kolektywnego według oznaczeń chemicznych

Produkt	r, %	ZrSiO ₄ , %		TiO ₂ , %		TR ₂ O ₃ , %		Fe, %	
		λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
FM, 0.35 A	33,4	0,40	0,39	57,17	47,97	0,11	15,41	16,95	89,02
FM, 0.5 A	1,1	2,51	0,08	31,92	0,88	14,02	64,67	3,47	0,60
FM, 0.6 A	7,6	9,58	2,13	53,32	10,18	0,45	14,34	5,49	6,56
FM, 0.8-1.8	5,8	16,96	2,88	68,05	9,91	0,14	3,40	1,39	1,27
FN, 1.8A:									
K.	30,1	95,62	84,18	1,04	0,79	0,01	1,26	0,05	0,23
W.	22,0	16,07	10,34	54,78	30,27	0,01	0,92	0,67	2,32
nadawa z bilansu		34,19		39,81		0,24		6,36	
nadawa oznaczona		34,69		39,9		0,12		5,48	

A - natężenie prądu w uzwojeniach elektromagnesu, przy którym wydzielono dany produkt, w amperach.

FM - frakcja magnetyczna, λ - zawartość składnika w produkcie
 FN - frakcja niemagnetyczna ε - uzysk składnika w produkcie
 K - produkt pianowy flotacji W - produkt komorowy flotacji

leukoksen i ciemny rutyl, a także pewne ilości cyrkonu i monacytu. Do frakcji niemagnetycznej trafia około 95% cyrkonu i 86% rutylu oraz cała ilość kwarcu, obecnych w koncentracie grawitacyjnym. W wyniku wzbogacania grawitacyjnego produktu niemagnetycznego (operacja pominięta w bilansie w tabeli 9) otrzymano koncentrat zawierający 62% ZrSiO₄ i 23,6% TiO₂. Flotacja cyrkonu z tak przygotowanej frakcji niemagnetycznej wykazała możliwość otrzymywania wysoko jakościowych koncentratów cyrkonowych z badanego materiału.

Pokazany w tabeli 9 bilans rozdziału należy traktować jako wynik wstępnej próby tej operacji wymagającej optymalizacji. Niemniej te wyniki dostarczają dużo informacji o składzie i potencjalnych kierunkach wykorzystania koncentratów możliwych do wydzielenia z badanych piasków. Korzystną cechą koncentratów tytanowych możliwych do otrzymania jest wysoka zawartość TiO₂ (powyżej 50%) przy niskiej ilości żelaza. Korzystną cechą jest również bardzo wysoka zawartość cyrkonu we frakcji minerałów ciężkich, jak i w otrzymanych koncentratkach grawitacyjnych, a także dość niska ich radioaktywność (mierzone ją orientacyjnie radiometrem RKP-1.2 produkcji firmy "Polon", Bydgoszcz). Jak stwierdzono, badając średniomagnetyczny produkt, w którym skoncentrowały się metale ziem rzadkich, radioaktywność produktów związana jest z obecnością w nich monacytu, który jest tutaj głównym nośnikiem pierwiastków promieniotwórczych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Zbadano obecność minerałów ciężkich w dwóch próbkach będących produktami przeróbki piasków szklarskich z T.K.S.M. "Biała Góra" oraz określono możliwość wydzielania z tych produktów koncentratów minerałów ciężkich. Próbki te to: piasek szklarski kl.IV, 0,1-0,5 mm i produkt mułkowy 0,06 - 0,15 mm. Stwierdzono, że produkty te zawierają następujące ilości frakcji minerałów ciężkich:

- piasek szklarski klasy IV (0,1-0,5 mm) - 0,2%
- produkt mułkowy (0,06-0,3 mm) - 0,4% .

Zauważono, że minerały ciężkie gromadzą się głównie w drobnych klasach ziarnowych poniżej 0,16 mm.

2. W skład minerałów ciężkich wchodzi głównie cyrkon (około 30%) i minerały tytanu (rutyl, leukoksen, ilmenit)- około 55%. Potwierdzono to badaniami chemicznymi, mikroskopowymi oraz mikrosondą rentgenowską.

3. Wzbogacanie grawitacyjne jest procesem wysoce skutecznym. Stosując laboratoryjny stół koncentracijny osiągnęto stopień wzbogacania rzędu 200-300 razy przy uzyskach minerałów ciężkich rzędu 70% i zawartości minerałów ciężkich w koncentratkach przekraczającej 60%. Zauważono, że wydzielenie minerałów ciężkich z badanych produktów pozwala podnieść jakość surowca szklarskiego co najmniej o jedną klasę.

4. Wstępne badania rozdziału magnetycznego koncentratu kolektywnego wskazują na możliwość otrzymania wysokiej jakości koncentratów tytanowych, zawierających 50-70% TiO_2 przy niskiej zawartości żelaza, produktu monocytonowego, zawierającego metale ziem rzadkich oraz produktu cyrkonowo-rutylowego, który wymaga dalszego rozdziału metodą separacji elektrycznej lub flotacją na monomineralne koncentraty cyrkonu i rutyli. Otrzymany drogą flotacji koncentrat cyrkonowy zawierał ponad 95% minerału cyrkonu.

5. Przedstawione badania mają wstępny, rozpoznawczy charakter. Badania te należałoby kontynuować w szerszym zakresie, szczególnie dotyczącym materiału surowego ze złoża przed skierowaniem go do obecnie stosowanego procesu przerobczego w zakładzie. Wydaje się celowe przygotowanie próby półtechnicznej oczyszczania piasków w zakładzie i dokonania oceny ekonomicznej proponowanego przedsięwzięcia.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Pani mgr Annie Kamińskiej ze Środowiskowego Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej i Panu mgr Jerzemu Cyganowi z Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej za wykonanie badań mineralogicznych. Pragniemy również podziękować Pani Grażynie Pietrzyk z Zakładu Przeróbki Kopalni i Odpadów Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej za pomoc w badaniach.

LITERATURA.

1. Hammer J., Znaczenie gospodarcze piasków kwarcowych Synkliny Tomaszowskiej na tle bazy surowcowej Polski. Materiały konf. Synklina Tomaszowska i jej znaczenie surowcowe, Biała Góra, listopad 1987. Wyd. S.I.T. i G. Kraków 1987, 9-13.
2. Poreba E., Budowa geologiczna Synkliny Tomaszowskiej i jej baza surowcowa. Ibid.1, 27-46.

3. Łuszczkiewicz A., Nawrocki J., Surowce okruczowe, charakterystyka, technologie pozyskiwania minerałów ciężkich. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1990, Nr 23, 7-17.
4. Gruszczak H., *Nauka o złożach*. Wyd.Geol. Warszawa 1984., wyd.2.
5. Titanium; Zirconium and Hafnium; Rare Earths. w: *Metals and Minerals Annual Review 1990*. Wyd. Mining Journal, London 1990: 75-81.
6. Błaszak M., *Katalog złóż piasków szklarskich i formierskich w Polsce*. Edytor S.Kozłowski, Wyd. Geol., Warszawa 1976.
7. Bąk S., Określenie możliwości wydzielenia minerałów ciężkich z piasków w T.K.S.M. Biała Góra. *Praca magisterska AGH, Wydział Górniczy, Inst.Przeróbki i Wykorzyst. Surowców Mineralnych*, Kraków 1979, Nr Kat.Bibl.1/79.
8. Kaczmarek B., Radkiewicz A., Łuszczkiewicz A., Opracowanie koncepcji technologicznej wydzielenia z piasków minerałów ciężkich. *Praca Nr 358014 Inst. Górnictwa Odkrywkowego Poltegor, Wrocław, czerwiec 1991*.
9. Ratajczak T., Wyniki badań piasków Synkliny Tomaszowskiej w aspekcie możliwości wykorzystania jej przez przemysł szklarski. *Ibid.*1, 47-58.
10. Łuszczkiewicz A., Odzysk minerałów ciężkich z piasków szklarskich kopalni "Osiecznica". *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1987, Nr 19, 309-319.
11. Prachar I., Heavy minerals as a possible source of impurities in glass-making sand., *Sbornik Geol.Ved, Technol.Geochem.* 1989, 24, 143-152. (Chem.Abstract 103:63902)
12. *Polska Norma Branżowa: BN-74/6811-01*, 1968.
13. Łuszczkiewicz A., Flotacja cyrkonu z półproduktów wzbogacania piasków. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1984, Nr 16, 60-70.

A.Łuszczkiewicz, B.Kaczmarek, 1992, *Evaluation of possibility of heavy minerals separation from glass-making sand at Biala Gora, Poland, Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25, 123 - 132 (Polish text)

Sand which is mined and cleaned for the glass-making industry at the processing plant in Biala Gora contains heavy minerals, and therefore, is considered as a low quality product of the 4-th grade. This paper discusses methods of removal of the contaminating minerals in the form of a heavy-minerals concentrate, as well as the possibility of utilization of the concentrate. In addition, the total content of the heavy minerals and their composition were determined. It was found that the heavy minerals fraction of the sand consists mainly of zircon, rutile, leucoxene, and altered ilmenite. It was established that gravity concentration by tabling can improve the quality of glass-making sand, according to Polish standard, to 3-rd or even 2-nd grade.

Jerzy JABŁOŃSKI*
Ryszard SPRYCHA*

ADSORPCJA JONÓW SIARCZANOWYCH NA MONODYSERSYJNYM WODOROTLENKU CHROMU

Przeprowadzono pomiary kinetyki adsorpcji jonów siarczanowych na granicy faz wodorotlenek chromu-roztwór elektrolitu stosując metodę atomów znaczących. Jednocześnie mierzono kinetykę zmian pH po dodaniu osadu do roztworu. Pomiary prowadzono dla czystego roztworu siarczanu sodowego o stężeniu 0,001 M oraz roztworu zawierającego nadmiarową ilość nadchloranu sodowego (0,1 M). Wyznaczono gęstości adsorpcji jonów siarczanowych w obydwu układach, w zależności od pH suspensji. Stwierdzono, że żelowa struktura cząstek jest łatwo penetrowalna przez małe jony nieorganiczne i równowaga w układzie ustala się po upływie 5 minut. Konkurencyjna adsorpcja anionów nadchloranowych obniża wielkość adsorpcji siarczanów w badanym zakresie pH.

WSTĘP

Monodispersyjny zol wodorotlenku chromu otrzymuje się przez wymuszoną hydrolizę rozcieńczonego roztworu alunu chromowo-potasowego w podwyższonej temperaturze. Alun stosowany jest ze względu na obecność jonów siarczanowych, które są niezbędne w układzie i jak wykazano poprzednio, odgrywają bardzo istotną rolę w procesie nukleacji [Demchak, 1969; Bell, 1974]. Ostatnio, poprzez śledzenie kinetyki wychwytu jonów siarczanowych i chromowych z roztworu podczas hydrolizy stwierdzono, że prekursorem dla sferycznych cząstek wodorotlenku chromu jest zasadowy siarczan chromu, który tworzy się w początkowej fazie hydrolizy (po 4 godzinach ogrzewania w temperaturze 75°C) i dopiero na jego bazie następuje dobudowanie warstwy wodorotlenku chromu o grubości ok. 60 nm, tak że dla układu 0,0004 M $KCr(SO_4)_2$ i temp. 75°C ostateczna średnica cząstek wynosi ok. 320 nm [Sprycha i Jabłoński, w druku].

Jony siarczanowe obecne w cząstkach ciała stałego mogą być zeń usunięte przez odpowiednie mycie osadu [Sprycha i Matijevic, 1990 i 1989]. Pomiary ruchliwości elektroforetycznej wykazały, że cząstki zawierające jony siarczanowe wbudowane w strukturę ciała stałego mają znacznie wyższą ruchliwość niż cząstki, z których usunięto siarczany. Jeśli cząstki nie zawierające siarczanów kondycjonowano przez kilka godzin w roztworach Na_2SO_4 o różnych stężeniach, a następnie odmyto w wodzie redestylowanej, ich ruchliwość wzrastała wraz ze wzrostem stężenia siarczanów w roztworze, aż do wartości charakterystycznej dla oryginalnych cząstek wodorotlenku chromu, zawierających ok. 6% siarki [Sprycha i Matijevic, 1990]. Wyniki te świadczą o tym, że jony siarczanowe, w odpowiednich warunkach stężenia i pH, mogą się ponownie adsorbować lub wbudowywać w strukturę cząstek.

* Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydział Chemii UMCS w Lublinie, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin

Ostatnio stwierdzono, że powstające amorficzne cząstki wodorotlenku chromu mają strukturę żelu, a ich reaktywność nie jest ograniczona tylko do powierzchni geometrycznej. Powierzchnia geometryczna stanowi w istocie tylko niewielki ułamek pojemności adsorpcyjnej cząstek. Cząstki wodorotlenku chromu w środowisku wodnym, lub nawet wysuszone w temperaturze niższej od 200°C, nie wykazują porowatości [Zettlemoyer i wsp., 1978], jednakże jony mogą dyfundować w głąb żelu i reagować z grupami $=\text{CrOH}$. Świadczą o tym wielkości ładunku "powierzchniowego", określone metodą miareczkowania potencjometrycznego suspensji wodorotlenku chromu. Ładunek ten jest ok. 80 razy większy niż ten, jaki mógłby się pomieścić na powierzchni geometrycznej cząstek [Sprycha i Jabłoński, w druku i 1991].

Celem niniejszych badań były pomiary kinetyczne adsorpcji jonów siarczanowych (metodą radiometryczną) oraz towarzyszących temu procesowi zmian pH suspensji wodorotlenku chromu. Wyniki takich pomiarów mogą dać odpowiedź na pytanie czy adsorpcja ogranicza się jedynie do zewnętrznej powierzchni cząstek, co wpływa bezpośrednio na ich własności elektrokinetyczne, czy też zachodzi w głąbi żelowych cząstek osadu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i roztwory

Monodispersyjny żół wodorotlenku chromu otrzymano przez wymuszoną hydrolizę rozcieńczonego roztworu alunu chromowo-potasowego, wg metody podanej w literaturze i opisaną szczegółowo w poprzedniej pracy [Sprycha i Jabłoński, 1991]. Jak wspomniano wyżej, otrzymany tą drogą osad zawiera pewną ilość wbudowanych jonów siarczanowych, które nie mogą być usunięte poprzez odmywanie wodą. Celem usunięcia jonów siarczanowych osad wytrząsano w roztworze NaOH (pH ok. 12) przez 12 godzin, a następnie odwirowywano i po dodaniu świeżej porcji zasady dyspergowano na łaźni ultradźwiękowej. Procedurę powtarzano pięciokrotnie, aż do zaniku reakcji na jony siarczanowe. Po tej operacji osad myto wodą redestylowaną (dyspergowanie i wirowanie) 30 razy do momentu, gdy pH równowagowe supernatantu wynosiło ok. 7, a przewodnictwo właściwe ok. 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Osad przechowywano w postaci zagęszczonej suspensji (40 mg/ml). Jak wykazano w innej pracy, pH pzc tak spreparowanego osadu wynosiło 8,3 i pozostawało w dobrej zgodności z wartością pH lep., co świadczy o tym, że wszelkie zanieczyszczenia, w tym jony siarczanowe, zostały z próbki usunięte. Wyznaczenie prawidłowej wartości pH pzc oryginalnego osadu (bez usuwania jonów siarczanowych) było niemożliwe ze względu na zachodzącą wymianę SO_4/OH [Sprycha i Jabłoński, 1991]. Roztwory do badań przygotowywano stosując wodę potrójnie destylowaną (przewodnictwo poniżej 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Jako elektrolit podstawowy stosowano nadchloran sodu. W pomiarach adsorpcyjnych używano siarczan sodowy znaczonej izotopem siarki S-35 (Amersham, Anglia).

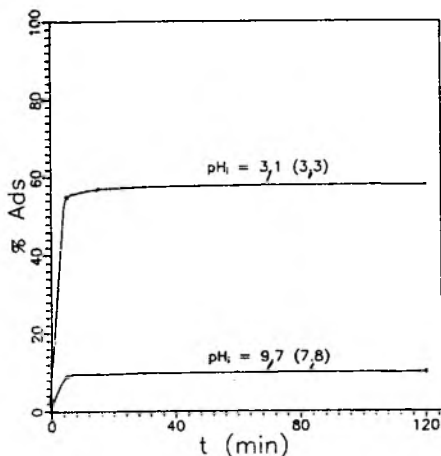
Metodyka pomiarów

Pomiary adsorpcyjne przeprowadzono metodą statyczną w izolowanych od atmosfery naczynkach o poj. 20ml, stosując jako wskaźnik izotopowy siarczan sodu znaczonej S-35 o aktywności właściwej zapewniającej poziom zliczeń rzędu 14000 imp/min. Do naczynka

wprowadzano 9,5ml uprzednio przygotowanego roztworu siarczanu sodu o wymaganym stężeniu, pH oraz aktywności. Następnie pobierano próbkę kontrolną do pomiarów radiometrycznych i dodawano 0,5ml zageszczonego wodorotlenku chromu, tak że gęstość suspensji wynosiła 2g/l. Naczynka umieszczano na wstrząsarce, w termostatowanym pomieszczeniu (20°C) i wytrząsano przez 3 godziny. Po tym czasie pobierano 0,3ml suspensji, wirowano i ponownie sporządzano próbki kontrolne. Wielkość adsorpcji określano na podstawie różnicy aktywności roztworu nad osadem przed i po adsorpcji, uwzględniając doświadczalnie wyznaczoną poprawkę na początkowy spadek aktywności spowodowany dodatkami zageszczonej suspensji. Przy pomiarach kinetycznych próbki kontrolne sporządzano po czasie 5, 15, 30, 60, 90 i 180 min, a także, dla porównania, po 24 godzinach.

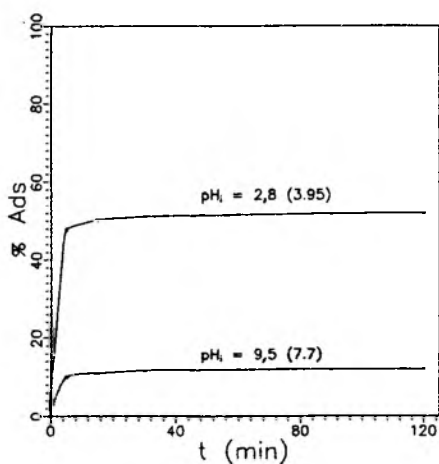
Każdorazowo, przed pobraniem porcji suspensji do wirowania dokonywano pomiaru pH przy pomocy pH-metru PHM 84 (Radiometer, Dania). Pomiaru aktywności próbek promieniotwórczych wykonywano za pomocą licznika scyntylicyjnego (ciekły scyntylator) LS 5000 TD (Beckman, USA).

Pomiary przeprowadzano zarówno dla układów zawierających jedynie siarczan sodowy, jak i dla układu z nadmiarową ilością nadchloranu sodowego, dla różnych wartości pH roztworu.



Rys.1. Zależność adsorpcji jonów siarczanowych od czasu (wyrażona jako % stężenia początkowego) w 0,001 M Na_2SO_4 dla dwóch różnych wartości pH wyjściowego. W nawiasach podano pH równowagi.

Fig.1. Adsorption of sulfate (in % of initial concentration) vs. time for two different values of initial pH of 0.001 M Na_2SO_4 (no NaClO_4).



Rys.2. Zależność adsorpcji jonów siarczanowych od czasu w 0,001 M Na_2SO_4 dla dwóch różnych wartości pH wyjściowego w obecności 0,1 M NaClO_4 .

Fig.2. Adsorption of sulfate vs. time for two different values of initial pH of 0.001 M Na_2SO_4 containing 0.1 M NaClO_4 .

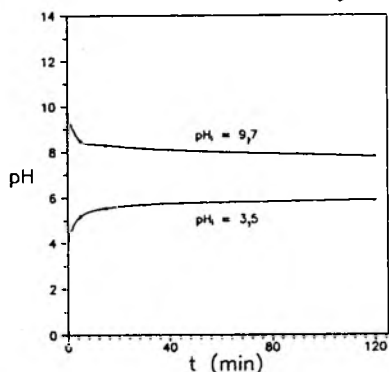
OMÓWIENIE I Dyskusja Wyników

Zależność wielkości adsorpcji jonów siarczanowych (wyrażona jako % ich początkowej zawartości w roztworze) od czasu, dla dwóch różnych wartości pH wyjściowego 0,001M roztworu Na_2SO_4 , przedstawiono na rys.1. Taką samą zależność dla układu zawierającego do-

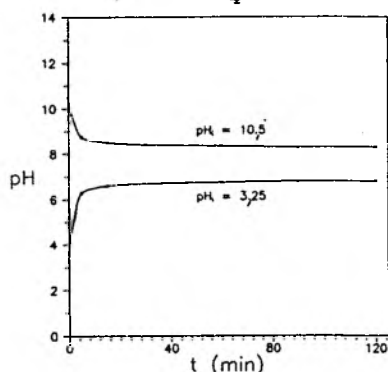
datkowo 0,1M NaClO_4 przedstawiono na rys.2.

Obserwowane zależności kinetyczne są jednakowe dla wszystkich wartości pH, choć maksymalny poziom adsorpcji w każdym przypadku jest inny. Zarówno w kwaśnym, jak i w zasadowym środowisku, poziom adsorpcji osiąga wysokie wartości już po 5 minutach i po upływie tego czasu zmienia się tylko nieznacznie. I tak np.: dla układu bez elektrolitu podstawowego, po 5 minutach adsorpcja w kwaśnym środowisku wynosi 56%, podczas gdy po upływie 3 godzin=58%. Po dobie poziom adsorpcji wzrasta tylko w niewielkim stopniu i osiąga 60%. Odpowiednio w alkalicznym pH adsorpcja po upływie 5 minut wynosi 9%, po 3 godz. 10% i po upływie jednej doby=11%. W obecności NaClO_4 zależności są bardzo podobne (rys.2).

Przebieg zmian pH suspensji wodorotlenku chromu (dla dwóch wartości pH wyjściowego) po dodaniu ciała stałego do roztworu 0,001 M Na_2SO_4 bez elektrolitu nośnego ilustruje rys.3. Tę samą zależność, w obecności 0,1 M NaClO_4 , przedstawiono na



Rys.3. Zmiany pH suspensji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ po dodaniu osadu do 0,001 M roztworu Na_2SO_4 jako funkcja czasu dla dwóch różnych wartości pH wyjściowego
Fig.3. pH of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ suspension vs. time for two different values of pH_0 after introduction of the solid into 0.001 M aqueous Na_2SO_4 .



Rys.4. Zmiany pH suspensji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ po dodaniu osadu do 0,001 M roztworu Na_2SO_4 jako funkcja czasu dla dwóch różnych wartości pH wyjściowego w obecności 0.1 M NaClO_4
Fig.4. pH of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ suspension vs. time for two different values of pH_0 after introduction of the solid into 0.001 M aqueous Na_2SO_4 containing 0.1 M NaClO_4 .

Fig.4. pH of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ suspension vs. time for two different values of pH_0 after introduction of the solid into 0.001 M aqueous Na_2SO_4 containing 0.1 M NaClO_4 .

rys.4. Jak widać, w obydwu przypadkach pH suspensji ustala się bardzo szybko (praktycznie po upływie od 5 do 15 minut). Po tym czasie obserwuje się tylko nieznaczny dryf pH, wynoszący dla zakresu alkalicznego ok. 0,1 jednostki pH/godz., a dla kwaśnego odpowiednio 0,05 j.pH/godz.

Na rys.5 przedstawiono zależność wielkości adsorpcji jonów siarczanowych (jako % ich początkowego stężenia w roztworze) od pH równowagowego suspensji wodorotlenku chromu w 0,001 M Na_2SO_4 .

Jak widać z wykresu, wielkość adsorpcji zależy silnie nie tylko od pH (adsorpcja maleje ze wzrostem pH), ale również od obecności elektrolitu nośnego. Wobec nadmiaru

NaClO_4 adsorpcja jest o 10 do 15% niższa niż w układzie nie zawierającym nadchloranu. Obserwowane różnice są mniejsze w środowisku zasadowym, gdzie wielkość adsorpcji sukcesywnie maleje i dla dostatecznie wysokich pH (ok.10) osiąga wartość zerową.

Jak wiadomo, proces adsorpcji jonów nieorganicznych na granicy faz tlenek metalu-roztwór elektrolitu zachodzi na ogół szybko. Jednakże w układach porowatych, gdzie czynnikiem dominującym może być dyfuzja, powinien on przebiegać znacznie wolniej. w związku z koniecznością migracji jonów na pewną odległość w głąb ciała stałego. Z danych literaturowych wynika, że cząstki wodorotlenku chromu, z których usunięto całkowicie wodę, mają strukturę szkieletową (nieorganiczny polimer) [Zettlemoyer i wsp., 1978].

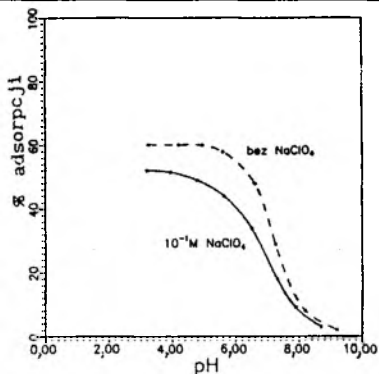
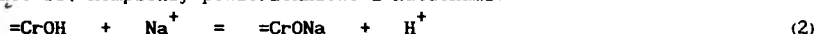
Średnica porów oznaczona metodą BET jest jednakowa i wynosi ok. 14Å. Dla takich cząstek resorpcja wody zachodzi powoli. Z danych przedstawionych na wykresach 1 - 4 widać wyraźnie, że w przypadku badanych jonów ustalanie się równowagi pomiędzy osadem i roztworem zachodzi szybko. Ze względów technicznych (czas potrzebny na oddzielenie osadu od roztworu) niemożliwe jest określenie adsorpcji przed upływem 5 minut. Dlatego też zakres ten, być może najbardziej interesujący, nie może być tutaj dyskutowany.

Biorąc pod uwagę wielkość adsorpcji jonów siarczanowych należy stwierdzić, że proces ten nie może zachodzić wyłącznie na powierzchni zewnętrznej cząstek (adsorpcja przekracza kilkadziesiąt razy pojemność monowarstwy). Zachodzi on również we wnętrzu żelowych cząstek, gdzie znajduje się większość grup $=\text{CrOH}$ dostępnych dla reakcji z jonami. Przebieg adsorpcji, a także zmiany pH w czasie wyznaczone w niniejszej pracy wskazują, że żel ten jest łatwo penetrowalny przez małe jony nieorganiczne. Natomiast jak wiadomo z literatury, adsorpcja większych cząstek organicznych na wodorotlenku chromu ma przebieg znacznie wolniejszy [Pope i wsp., 1981].

Przedstawione na rys.3 i rys.4 zmiany pH badanej suspensji w obecności jonów siarczanowych zachodzą zarówno w kwaśnym, jak i w zasadowym środowisku. Ponieważ dla wysokich wartości pH adsorpcja siarczanów jest znikoma, przeto obserwowane w tym zakresie zmiany pH są spowodowane wyłącznie przez dysocjację grup powierzchniowych [Davies i wsp., 1978; James, 1987]



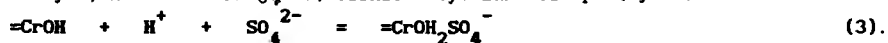
oraz tworzące się kompleksy powierzchniowe z kationami:



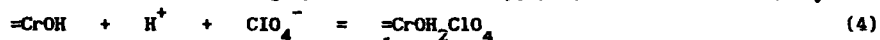
Rys.5. Zależność wielkości adsorpcji jonów siarczanowych od pH suspensji (% stężenia początkowego) dla 0,001 M Na_2SO_4 . (---) bez elektrolitu podstawowego; (- - -) wobec 0,1 M NaClO_4

Fig.5. Adsorption of sulfate vs. pH of 0.001 M Na_2SO_4 aqueous suspension of chromium hydroxide. (- - -) without NaClO_4 ; (- - -) with 0.1 M NaClO_4

W środowisku kwaśnym zmiany zdominowane są przez reakcje grup powierzchniowych z jonami siarczanowymi, które adsorbują się silnie w tym zakresie pH (rys.5):



W obecności elektrolitu nośnego procesem konkurencyjnym jest reakcja następująca:



Oprócz niej zachodzi również reakcja przyłączania jonów wodorowych z utworzeniem grup naładowanych dodatnio:



Istnieją różne możliwości usytuowania jonów siarczanowych w podwójnej warstwie elektrycznej, stąd też ich wpływ na właściwości powierzchniowe, a co za tym idzie – na zachowanie się takich cząstek – może być różny. Problem ten był szerzej dyskutowany w literaturze [Sprycha i Matijevic, 1990].

Przebieg krzywych adsorpcji siarczanów w zależności od pH jest typowy dla anionów (rys.5). Adsorpcja osiąga najwyższe wartości w środowisku kwaśnym, a następnie w miarę wzrostu pH obniża się stopniowo aż do zera (pH ok.10). Obserwowany na rys.5 spadek wielkości adsorpcji w obecności nadchloranu sodowego jest, jak się wydaje, spowodowany konkurencyjnością reakcji 4 w stosunku do reakcji 3. Udział reakcji 4 zależy od stężenia jonów nadchloranowych w roztworze. Wprawdzie jony te adsorbują się słabiej niż inne aniony nieorganiczne (szczególnie wielowartościowe), jednakże ze względu na ich znaczny nadmiar w stosunku do jonów siarczanowych mogą one skutecznie konkurować o miejsca adsorpcyjne w strukturze żelowych cząstek wodorotlenku chromu.

LITERATURA

- Bell A., Matijevic E., *J.Phys.Chem.*, 78,2626,1974.
 Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., *J.Colloid Interface Sci.*, 63, 480,1978.
 Demchak R., Matijevic E., *J.Colloid Interface Sci.*, 31,257,1969.
 James R.O., *Ceram.Ceram.Powder Sci.*, 21,349,1987.
 Pope C.G., Matijevic E., Patel R.C., *J.Colloid Interface Sci.*, 80,74,1981.
 Sprycha R., Matijevic E., *Langmuir*, 5,479,1989.
 Sprycha R., Matijevic E., *Colloids Surfaces*, 47,195,1990.
 Sprycha R., Jabłoński J., *Fizykochem.Probl.Mineral.*, 24,151,1991.
 Sprycha R., Jabłoński J., Matijevic E., *Colloids Surfaces*, (w druku).
 Zettlemyer A.C., Siddiq M., Micale F.J., *J.Colloid Interface Sci.*, 66,173,1978.

Jabłoński J., Sprycha R., The adsorption of sulfate ions onto monodispersed particles of chromium hydroxide, *Physicochem. Probl. Mineral Processing*, 25,133-138,1992 (Polish text)

The adsorption of sulfate ions on chromium hydroxide particles was measured using radiotracer technique. The changes of pH vs. time after addition of the solid to the electrolyte solution were also measured. The measurements were performed in 0.001 M sodium sulfate both with and without an indifferent electrolyte (0.1 M NaClO₄). Adsorption of sulfate was measured in both systems vs. pH. Gel structure of chromium hydroxide particles was easily penetrated by studied inorganic ions. The equilibrium was reached after ca. 5 minutes. Competitive adsorption of perchlorates was responsible for the decrease of sulfate adsorption from solutions containing this indifferent electrolyte.

Praca została wykonana w ramach grantu KBN nr 2 0695 91 01.

Wanda BARZYK *

SEGREGACJA DOMIESZEK SREBRA W ZIARNACH NIESTECHIOMETRYCZNEGO SIARCZKU MIEDZIAWEGO Cu_{2-x}S , DOPROWADZANYCH DO RÓWNOWAGI Z MIEDZIĄ Cu^0

Przy zastosowaniu metod: skanningowej mikroskopii elektronowej wraz z analizą dyspersji promieniowania rentgenowskiego, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a także pomiarów potencjometrycznych wykazano, że domieszki srebra zawarte w niestechiometrycznym siarczku miedziawym Cu_{2-x}S mogą zostać wyparte z wnętrza ziarn na ich powierzchnię. Proces ten zachodzi samorzutnie podczas kontaktowania rozdrobnionego siarczku Cu_2S metaliczną miedzią w odtlenionych, kwaśnych roztworach zawierających jony Cu^{2+} .

WPROWADZENIE

Już we wczesnym etapie badań nad układami flotacyjnymi stwierdzono, że większość minerałów siarczkowych posiada zdolność wychwytywania z dużą szybkością jonów metali ciężkich z roztworów [Sato, 1957; Gaudin, 1963; Phillips i Kraus, 1963, 1965]. Minerale te w złożach odgrywają rolę efektywnych "pułapek" dla jonów wielu metali domieszkowych. Szczególną zdolność w tym kierunku wykazują niestechiometryczne siarczki miedziawe, co jest uwarunkowane ich wyjątkowo szerokim zakresem niestechiometryczności i specyficzną strukturą krystaliczną zapewniającą dużą ruchliwość miedzi w sztywnej podsięci siarki [Jellinek, 1968; Shuey, 1975; Vaughan i Craig, 1978; Vaughan, 1985].

Srebro jest jednym z najbardziej interesujących metali domieszkowych w siarczku miedziawym zarówno ze względu na właściwości fizykochemiczne rozważanego układu, jak i jego znaczenie praktyczne. Srebro znane jest w mineralogii z niezwykle dużej zdolności do migrowania w złożach [Gasparrini, 1984]. Pokażne ilości tego metalu szlachetnego towarzyszą siarczkom miedzi w rudach Zagłębia Lubiąsko-Głogowskiego [Bortel i wsp., 1985]. Jak wiadomo, odzyskiwanie metali domieszkowych z siarczku polimetalicznego należy obecnie do najtrudniejszych problemów przeróbki kopalin. Poznanie przebiegu przenikania srebra od i do powierzchni niestechiometrycznego siarczku miedziawego powinno przyczynić się do głębszego zrozumienia zachowania się domieszek srebra w niektórych etapach wzbogacania siarczku miedzi metodą flotacji, a także podczas hydrometalurgicznego ługowania.

Jak dotąd, w światowej literaturze naukowej można znaleźć jedynie nieliczne prace, w których podejmowano systematyczne badania nad reakcjami jonów Ag^+ na powierzchni minerałów siarczkowych [Snell i wsp. 1977; Miller i Portillo, 1979;

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

MacKinnon i Brannen, 1984; Beutier i wsp., 1987]. Przedstawiona praca stanowi kontynuację wcześniejszych badań własnych nad kinetyką reakcji wymiany jonów Ag^+ na powierzchni ziarn niestechiometrycznego siarczku miedziawego [Barzyk i Pomianowski, 1983-5; Barzyk, 1989]. Przebieg tego procesu badano w odtlenionych roztworach rozcieńczonego kwasu siarkowego (w zakresie stężeń od 10^{-3} do $5 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Rozważane reakcje przebiegały z dużą szybkością, odpowiadającą szacunkowo (w stosowanych warunkach doświadczalnych) osadzaniu na powierzchni siarczku od kilku do kilkunastu jednorodnych warstw atomowych srebra na minutę. Badania pod skanningowym mikroskopem elektronowym wykazały jednak, że w wyniku tych reakcji, na powierzchni ziarn Cu_{2-x}S powstawał produkt niejednorodny. Metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego stwierdzono istotne zmiany składu fazowego siarczku po przereagowaniu z jonami Ag^+ . W ziarnach, do których wprowadzono więcej niż 0.03 mol $\text{Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$, wykrywano fazę stromajerytu $\text{Cu}_{1.1}\text{Ag}_{0.9}\text{S}$. Należy tu podkreślić, że nie wykryto nigdy srebra metalicznego na powierzchni ziarn Cu_{2-x}S po przereagowaniu z jonami Ag^+ w przebadanym zakresie zawartości od 0.01 do ok. 0.1 mol $\text{Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$.

W niniejszej pracy wykazano, że domieszki srebra zawarte w ziarnach Cu_{2-x}S (w postaci roztworu substytucyjnego, lub też fazy typu Cu-Ag-S) mogą zostać wyparte na powierzchnię siarczku w wyniku prostego procesu elektrolitycznego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym był niestechiometryczny siarczek miedziawy o składzie $\text{Cu}_{1.86}\text{O.02}\text{S}$, zsyntezowany z miedzi elektrolitycznej i siarki cz.d.a. Siarczek ten zawierał djurleit oraz pokazną ilość chalkozynu jednoskośnego. Obok tych faz głównych występowały również niewielkie domieszki metastabilnej fazy chalkozynu heksagonalno-tetragonalnego. Rozdrabnianie i klasyfikację siarczku przeprowadzono na sucho przy dostępie powietrza atmosferycznego. Próbkę ziarn 60-75 μm (po ok. 1-5 g każda) przechowywano w zatopionych ampułkach szklanych.

Przebieg osiągnięcia równowagi z miedzią badano w zestawie aparatury cyrkulacyjnej stosowanej poprzednio [Barzyk, 1989]. Do prześledzenia przebiegu badanych procesów (zmieniających w sposób istotny skład stechiometryczny siarczku) wykorzystano pomiar potencjału elektrod platynowych: pierwszej, Pt_1 , kontaktowanej z samym tylko roztworem cyrkulującym, oraz drugiej - zanurzonej w warstwie ziarn siarczku, utrzymywanej w stanie sfluidyzowania na skutek cyrkulacji roztworu. Tę ostatnią elektrodę nazywano dalej ziarnową siarczkową, $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$.

Wstępny etap (I) domieszkowania siarczku srebrem (w wyniku reakcji wymiany z jonami Ag^+) prowadzono również w aparaturze cyrkulacyjnej, w sposób opisany szerzej w poprzedniej pracy [Barzyk, 1989]. W stosowanych warunkach doświadczalnych przereagowanie siarczku z jonami Ag^+ z roztworów o stężeniu wyjściowym niższym od $5 \times 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$ było praktycznie zawsze ukończone już po ok. 15 min. kontaktowania. Jednak następny etap, tj. doprowadzanie siarczku do równowagi z miedzią, Cu^0 , rozpoczynano zawsze po kilku-kilkunastu godzinach cyrkulowania roztworu poreakcyjnego przez próbkę ziarn. Przed przystąpieniem do drugiego etapu doświadczenia, do aparatu wprowadzano odtleniony roztwór 10^{-1} M CuSO_4 , zawierający również $5 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$. (Jak

wykazano wcześniej [Barzyk i wsp. 1987], podwyższenie stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze prowadziło do przyspieszenia osiągnięcia równowagi w układzie: $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Cu}^{2+}$, Cu^+/Cu^0 . Czas trwania drugiego etapu liczone od momentu zanurzenia w roztworze cyrkulującym spiralnie zwiniętej folii miedzianej o powierzchni ok. 600cm^2 . Próbki ziarn Cu_{2-x}S poddawano (przed i po etapie doprowadzania do równowagi z miedzią) badaniom składu fazowego, a mikrostrukturę ich powierzchni prześledzono pod skanningowym mikroskopem elektronowym (Jeol JXA 50a). Otrzymano obrazy elektronów wtórnych, SEI (Secondary Electron Image) oraz widma dyspersji fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego, EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). Większość tych badań przeprowadzono dla ziarn naparowanych filmem złota, zgodnie z metodyką stosowaną w mikroskopii elektronowej.

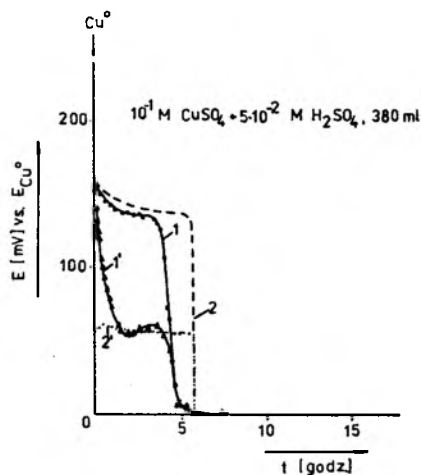
WYNIKI

Zmiany potencjału w etapie doprowadzania ziarn Cu_{2-x}S do równowagi z miedzią, Cu^0 .

Na rys. 1 przedstawiono przykładowo zmiany potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej, $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ - krzywa 1, oraz elektrody platynowej, Pt_1 - krzywa 1', zarejestrowane podczas doprowadzania do równowagi z miedzią (Cu^0) próbki siarczku zawierającej najniższą spośród przebadanych domieszek srebra, t j. $0.01\text{ mol Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$, co odpowiada średniej zawartości 0.5% wagowych. (Próbkę tę otrzymano w wyniku przereagowania ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ z jonami Ag^+ z odtlenionego roztworu $1.5 \times 10^{-4}\text{ M AgNO}_3$, zawierającego również $5 \times 10^{-2}\text{ M H}_2\text{SO}_4$). W omawianym doświadczeniu, etap doprowadzania siarczku do równowagi z miedzią rozpoczęto po 15 godz. od momentu wprowadzenia do układu jonów Ag^+ .

Rys.1. Zmiany potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej, $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ oraz elektrody platynowej, Pt_1 , w etapie doprowadzania 1g ziarn siarczku do równowagi z miedzią. Linie ciągłe odpowiadają próbce zawierającej średnio $0.01\text{ mol Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$, linie przerywane - próbce czystego siarczku, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$

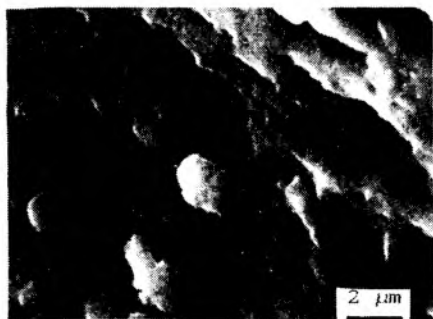
Fig.1. Variation of potential of the sulphide grain bed electrode, $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$, and the platinum electrode, Pt_1 , vs. time of equilibration of 1g sulphide grains with copper. The solid and broken curves correspond to the sample containing the average amount of $0.01\text{ mol Ag/mol Cu}_{2-x}\text{S}$ and to the sample of the pure sulphide, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, respectively



Liniami przerywanymi na rys. 1 zaznaczono odpowiednio przebiegi potencjału elektrody ziarnowej $\text{Pt}(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ - krzywa 2, oraz elektrody platynowej Pt_1 - krzywa 2', podczas doprowadzania ziarn czystego siarczku, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, do równowagi z miedzią, w identycznych poza tym warunkach. (Przebieg procesów zachodzących w czystym układzie: $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Cu}^{2+}$, Cu^+/Cu^0 , był już rozważany we wcześniejszych pracach [Nowak i wsp., 1984; Barzyk i wsp., 1988]).

Zmiany składu i mikrostruktury powierzchni ziarn siarczku

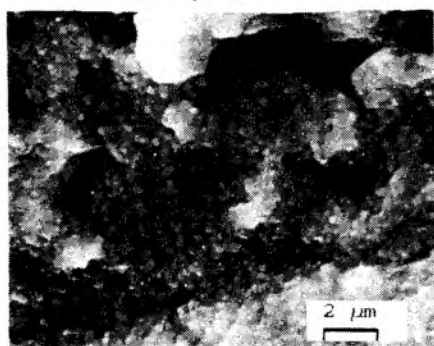
Przy określonych zawartościach srebra w siarczku przeprowadzono badania porównawcze składu i mikrostruktury powierzchni pod skanningowym mikroskopem elektronowym - zarówno dla próbek I typu (poddanych samemu tylko etapowi domieszkowania), jak też próbek II typu (które po zdomieszkowaniu srebrem zostały doprowadzone do równowagi z metaliczną miedzią). Obrazy SEI, typowe dla obu tych rodzajów próbek zawierających najniższą spośród przebadanych domieszkę srebra, tj. 0.01 mol Ag/mol Cu_{2-x}S , przedstawiono na rys. 2-5. Próbkę, której mikrostrukturę pokazano na rys.2-3, została poddana tylko etapowi przereagowania z jonami Ag^+ z roztworu $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$ AgNO_3 . Natomiast próbka, której mikrostrukturę przedstawiono na rys.4-5, została (po zdomieszkowaniu identyczną ilością srebra) doprowadzona do równowagi z miedzią. Zilustrowane na rys.1 zmiany potencjału w etapie doprowadzania do



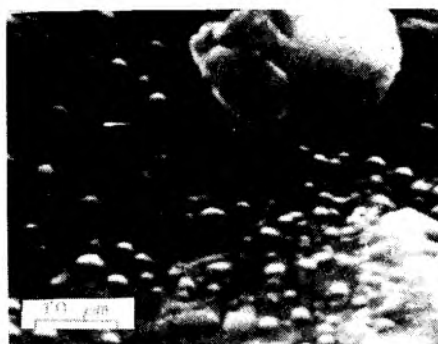
Rys.2



Rys.3



Rys.4



Rys.5

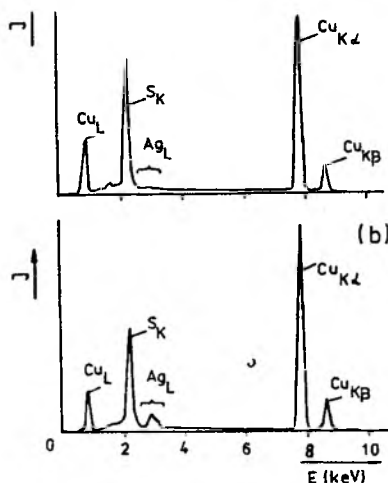
Rys.2-5. Mikrostruktury powierzchni siarczku zawierającego średnio 0.01 mol Ag/mol $\text{Cu}_{1.66}\text{S}$ - typowe dla obu rodzajów badanych próbek ;

Rys.2-3 ilustrują powierzchnię ziarn poddanych samemu tylko etapowi domieszkowania, Rys.4-5 - ziarn, które po zdomieszkowaniu srebrem, zostały doprowadzone do równowagi z miedzią.

Figs.2-5. Surface microstructures of the grains containing the average amounts of 0.01 mol Ag/mol $\text{Cu}_{1.66}\text{S}$ - typical of the samples investigated; Figs.2-3 illustrate the surface of grains that have been just doped with silver, Figs.4-5 - the surface of doped grains equilibrated with copper

równowagi z miedzią dotyczą właśnie tej próbki. Należy tu dodać, że mikrostruktury powierzchni otrzymywane dla próbek poddanych samemu tylko zdomieszkowaniu tak niewielką ilością srebra jak 0.01 mol Ag/mol Cu_{2-x}S (rys.2-3) nie różniły się praktycznie od otrzymywanych dla ziarn czystego siarczku.

Widma EDS, charakteryzujące średni skład atomowy powierzchni omawianych próbek, przedstawiono odpowiednio na rys.6a,b. Widmo EDS na rys.6a odpowiada próbce, której mikrostrukturę powierzchni pokazano na rys.2-3, natomiast widmo EDS na rys. 6b - próbce zilustrowanej rysunkami 4-5. W omawianych widmach można wyróżnić linię Ag_L , której intensywność jest jednak bliska dolnej granicy wykrywalności w pomiarach EDS. Granica ta odpowiada zawartości pierwiastka przy powierzchni w ilości ok. 0.5 % wagowych. Przy tak niskiej zawartości srebra nie było możliwe przebadanie rozkładu tego metalu domieszkowego na powierzchni. Stosunek intensywności linii $\text{Cu}_{K\alpha}$ do S_K w widmach EDS ziarn zawierających 0.01 mol Ag/mol Cu_{2-x}S nie odbiegał (w granicach dokładności pomiaru osiąganego dla powierzchni o tego typu szorstkości) od wartości obserwowanych dla ziarn czystego siarczku o tej samej zawartości miedzi.



Rys.6 a,b. Widma fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego (EDS) charakteryzujące średni skład atomowy przy powierzchni siarczku o zawartości 0.01 mol Ag/mol Cu_{2-x}S . Rys.6a odpowiada próbce, której mikrostrukturę powierzchni pokazano na rys.2-3, rys.6b - próbce zilustrowanej rys.4-5

Figs.6a,b. The X-ray microprobe fluorescence spectra (EDS) showing the average atomic composition in surface regions of the sulphide grains containing 0.01 mol Ag/mol Cu_{2-x}S ; Fig.6a corresponds to the sample for which the surface microstructures are shown in Figs.2-3, while Fig.6b - to the surface shown in Figs.3-4

Rysunki 7-12 ilustrują wyniki analogicznych badań przeprowadzonych dla obu typów rozważanych próbek, zawierających większą niż poprzednio domieszkę srebra, tj. 0.04 mol Ag/mol Cu_{2-x}S co odpowiada średniej zawartości ok. 2% wagowych. Widma EDS, rejestrowane przy tej zawartości srebra w siarczku, wykazywały niezależnie od rodzaju próbki znaczne różnice intensywności linii Ag_L w zależności od położenia badanego mikroobszaru na powierzchni. Skrajne intensywności linii Ag_L , spotykane w widmach EDS omawianych próbek, zilustrowano odpowiednio na rys. 11a,b oraz 12a,b.

W obrazach SEI ziarn poddanych tylko etapowi zdomieszkowania tak znaczną już ilością srebra (0.04 mol Ag/mol Cu_{2-x}S) obserwowano wyraźne zmiany mikrostruktury powierzchni w porównaniu z ziarnami czystego siarczku, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$. Zmiany te, widoczne na rys.7-8, polegały na pojawieniu się na powierzchni wyraźnie wyodrębniających się

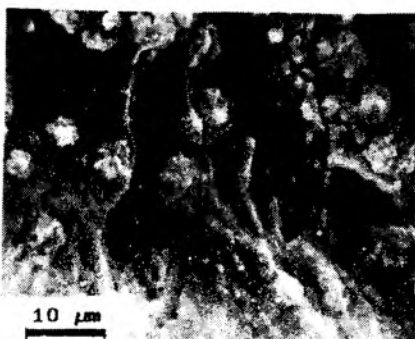
nieregularnych mikroobszarów charakteryzujących się względnie dużą jasnością. Obszary te były usytuowane przeważnie w obrębie fragmentów ziarna wysuniętych w kierunku zewnętrznym. W rozważanych mikroobszarach powierzchni rejestrowano zawsze najwyższe dla danej próbki intensywności linii Ag_L . Równocześnie w przyległych mikroobszarach, ukazujących się w obrazach SEI jako względnie ciemne, mierzono znacznie niższe,



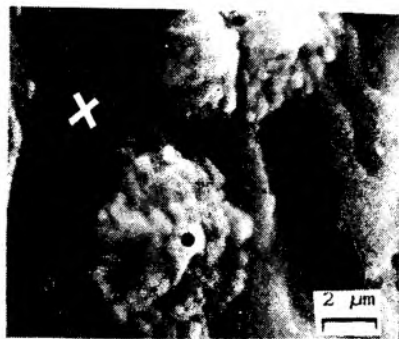
Rys. 7



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

Rys. 7-10. Mikrostruktury powierzchni ziarn zawierających średnio 0.04 mol Ag/mol $Cu_{1.86}S$ (typowe dla obu rodzajów badanych próbek). Rys. 7-8 ilustrują powierzchnię próbki poddanej samemu tylko etapowi zdomieszkowania srebrem, rys.9-10 - próbkę, która po zdomieszkowaniu srebrem została doprowadzona do równowagi z miedzią

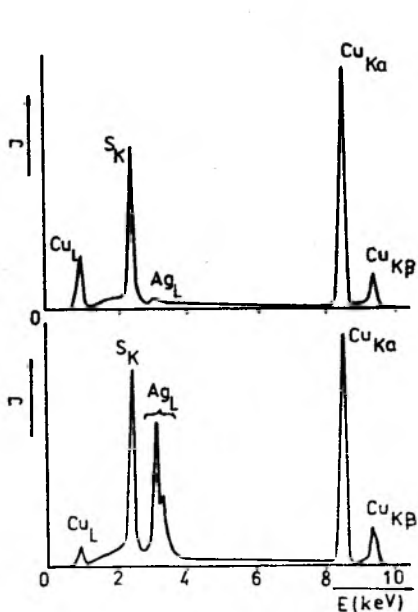
Figs. 7-10. Surface microstructures of the grains containing the average amount of 0.04 mol Ag/mol $Cu_{1.86}S$ (typical picture of the two the investigated samples). Figs. 7-8 represent the surface of grains that have been only doped with silver, Figs.9-10 - the sample of grains that after the doping stage have been equilibrated with copper

co najmniej o rząd wielkości, intensywności linii Ag_L (por. rys.11a i 11b). Można zatem sądzić, że względna jasność rozważanych mikroobszarów w obrazach SEI była przede wszystkim wynikiem zwiększonego stężenia lokalnego srebra przy powierzchni, które jako pierwiastek cięższy w porównaniu z miedzią i siarką, efektywniej uczestniczyło w rozpraszaniu elektronów.

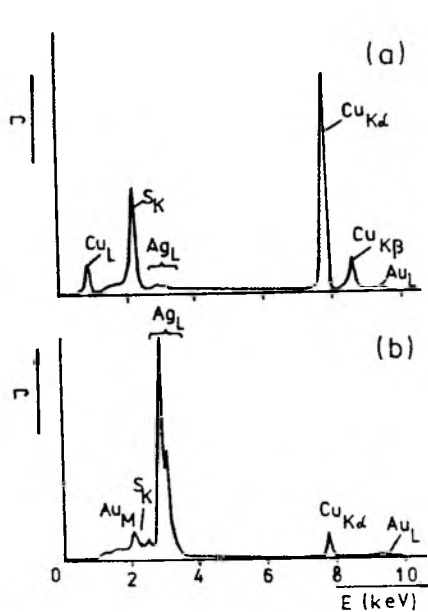
W obrazach SEI otrzymanych dla próbki, do której w pierwszym etapie doświadczenia wprowadzono 0.04 mol Ag/mol siarczku, po czym w drugim etapie doprowadzono do równowagi

z miedzią, obserwowano większe niż poprzednio skupiska produktu rozproszonego na powierzchni w sposób niejednorodny (rys.9-10; por. z rys.4-5). Produkt ten tworzył agregaty o wielkości dochodzącej do ok. 5 μm zbudowane z wyraźnie odróżnialnych fragmentów o wymiarach ok. 0.5 μm . Obok rozważanych agregatów na powierzchni tej próbki można zaobserwować również mniejsze cząstki rozproszonego produktu o wymiarach ok. 0.5 μm (rys.10).

Widma EDS, rejestrowane dla omawianej próbki w mikroobszarach powierzchni nie pokrytych agregatami produktu (rys.12a), wykazywały zaledwie śladowy sygnał pochodzący



Rys. 11 a, b



Rys. 12 a, b

Rys. 11a,b oraz 12a,b. Widma fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego (EDS) ilustrujące maksymalne różnice intensywności linii Ag_L przy zawartości 0.04 mol Ag/mol Cu_{2-x}S ; Rys.11a,b odpowiada próbce, której typowe mikrostruktury powierzchni pokazano na rys.7-8, natomiast rys. 12a,b – próbce zilustrowanej rysunkami 9-10. Widma "a" i "b" zarejestrowano w mikroobszarach powierzchni zaznaczonych odpowiednio punktami "x" i "o" na rys. 8 i 10

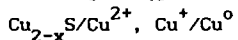
Figs. 11a,b and 12a,b. The X-ray microprobe fluorescence spectra (EDS) showing the maximum difference in intensities of Ag_L line measured for the samples containing 0.04 mol Ag/mol Cu_{2-x}S ; Figs.11a,b correspond to the sample for which the typical surface microstructures are shown in Figs.7-8, while Figs.12a,b to the sample illustrated with Figs. 9-10. Spectra "a" and "b" have been taken in the surface microregions denoted as "x" and "o" in Figs.8 and 10, respectively

od atomów srebra, a stosunek intensywności linii $Cu_{K\alpha}$ do S_K w tych widmach był tylko nieznacznie niższy (o ok. 20%) w porównaniu z mierzonym dla ziarn czystego siarczku $Cu_{1.06}S$. Natomiast widma EDS rejestrowane w obrębie agregatów produktu (rys.12b) charakteryzowały się wysokimi intensywnościami linii Ag_L przy równocześnie drastycznym obniżeniu intensywności linii $Cu_{K\alpha}$ i S_K , aż o 80-90 % w porównaniu z rejestrowanymi dla ziarn czystego siarczku $Cu_{1.06}S$.

Należy tu podkreślić, że w obrazach SEI siarczku poddanego samemu tylko etapowi domieszkowania srebrem nie zaobserwowano nigdy tego typu rozproszonego produktu, jak widoczny na rys.9-10 lub też na rys.4-5. Również zmiany obserwowane w widmach EDS ze wzrostem zawartości srebra w siarczku miały odmienny charakter w przypadku próbek przed i po wyrównowagowaniu z miedzią Cu^0 . W widmach EDS ziarn poddanych samemu tylko zdomieszkowaniu srebrem, wzrostowi intensywności linii Ag_L towarzyszyło nieznaczne obniżenie intensywności linii $Cu_{K\alpha}$, podczas gdy intensywność linii S_K w tych widmach pozostawała praktycznie bez zmian (por. rys.11a i 11b). Natomiast w przypadku próbek po doprowadzeniu do równowagi z metaliczną miedzią wzrostowi intensywności linii Ag_L w widmach EDS towarzyszyło drastyczne obniżenie zarówno intensywności linii miedzi jak i siarki (por. rys. 12a i 12b). Te zmiany obserwowane w widmach EDS pozwalają sądzić, że produkt powstały w wyniku zdomieszkowania ziarn $Cu_{2-x}S$ srebrem był utworzony z atomów miedzi, srebra i siarki. Natomiast produkt utworzony w wyniku doprowadzenia siarczku zawierającego domieszkę srebra do równowagi z miedzią był zbudowany praktycznie z samych tylko atomów srebra. Ten ostatni wniosek potwierdzają wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazujące na obecność srebra metalicznego tylko w próbkach, które po zdomieszkowaniu srebrem zostały doprowadzone do równowagi z miedzią. Należy tu dodać, że metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykrycie fazy Ag^0 było możliwe dopiero przy zawartości powyżej 0.02 mol/mol $Cu_{2-x}S$.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Przebieg osiągania równowagi w układzie zawierającym czysty siarczek:



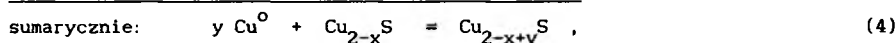
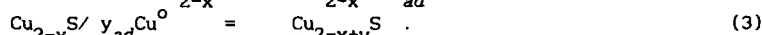
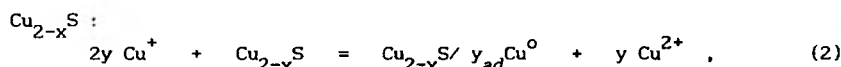
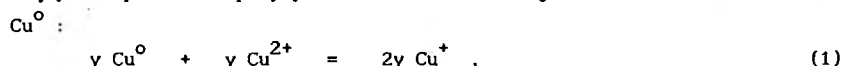
Przebieg doprowadzania czystych ziarn $Cu_{2-x}S$ do równowagi z metaliczną miedzią był już przedmiotem wcześniejszych prac [Nowak i wsp. 1984; Barzyk i wsp. 1987]. Ponieważ procesy ustalające tę równowagę wywołają równocześnie segregację domieszkowych atomów srebra w ziarnach $Cu_{2-x}S$ [Barzyk i wsp., 1991], warto podsumować najważniejsze wnioski z badań nad czystym układem: $Cu_{2-x}S/Cu^{2+}, Cu^+/Cu^0$.

Przeprowadzone analizy składu chemicznego i fazowego siarczku wykazały, że w momencie zrównania potencjału elektrody ziarnowej $Pt(Cu_{2-x}S)$ oraz elektrody Pt_1 z potencjałem elektrody miedziowej skład ziarn odpowiadał stechiometrii $Cu_{2.00}S$, a zawartą w nim fazę główną stanowił chalcogen jednoskośny. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że w etapie kontaktowania czystych ziarn $Cu_{2-x}S$ z metaliczną miedzią następowało uzupełnianie niedoboru miedzi w siarczku, aż do osiągnięcia maksymalnej zawartości miedzi przy składzie $Cu_{2.00}S$.

Pokazane na rys. 1 przebiegi potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej

Pt(Cu_{2-x}S) oraz elektrody Pt₁ podczas doprowadzania czystych ziarn Cu_{1,86}S, jak też ziarn zdomieszkowanych srebrem do równowagi z miedzią są typowe dla przemiany w układzie 2-fazowym. Obszar względnie powolnego spadku potencjału ziarnowej elektrody siarczkowej (od 150 do ok. 130 mV vs. Cu⁰) odpowiada współistnieniu djurleitu i chalkozynu jednoskośnego. Natomiast obszar względnie szybkiego spadku potencjału tej elektrody (od ok. 100 do 0 mV vs. Cu⁰) należy przypisać zmianom składu stechiometrycznego siarczku w wąskim zakresie odpowiadającym chalkozynowi jednoskośnemu, Cu/S = 1.98-2.00 [Potter i Evans, 1976]. Jak wiadomo, minimalne nawet zmiany składu siarczku w pobliżu maksymalnej zawartości miedzi wywołują zmiany potencjału dochodzące do ok. 100 mV.

Przebieg procesów ustalających równowagę w układzie: Cu_{2-x}S/ Cu²⁺, Cu⁺/ Cu⁰, nie zawierającym metalu domieszkowego, można przedstawić w postaci następujących reakcji zachodzących odpowiednio przy powierzchni metalicznej miedzi (Cu⁰) i siarczku Cu_{2-x}S:



gdzie /_{ad}Cu⁰ oznacza atom miedzi zaadsorbowany na powierzchni siarczku.

Zgodnie z reakcją dysproporcjonowania (1), przy powierzchni metalicznej miedzi następuje wysycanie roztworu jonami Cu⁺, aż do osiągnięcia równowagowej aktywności tych jonów względem fazy Cu⁰ i równocześnie względem aktywności jonów Cu²⁺ w roztworze. W momencie, gdy przy powierzchni ziarn Cu_{2-x}S kontaktowanych z tym samym roztworem aktywność jonów Cu⁺ przekroczy wartość równowagową względem fazy niedomiarowego siarczku (zawsze niższą od ilości równowagowej względem faz Cu⁰ i Cu_{2.00}S), przy powierzchni ziarn Cu_{2-x}S zostaje uruchomiona reakcja dysproporcjonowania miedzi (2), przebiegająca w odwrotnym kierunku niż reakcja (1) przy powierzchni metalicznej miedzi. W reakcji (2) zużywany jest nadmiar jonów Cu⁺, wykraczający ponad ilość równowagową względem fazy stanowiącej aktualnie wewnątrz ziarn Cu_{2-x}S. Równocześnie przy powierzchni elektrody miedzianej następuje ciągłe wysycanie roztworu jonami Cu⁺, w wyniku reakcji (1).

Należy sądzić, że reakcja (2) przebiega wprost na powierzchni ziarn Cu_{2-x}S, a wydzielane w niej ad-atomy Cu⁰ są, zgodnie z reakcją (3), włączane w sieć niedomiarowego siarczku, po czym łatwo w niej dyfundują. Przebieg reakcji (1) i (2) w rozważanym układzie beztlenowym, ustaje dopiero w momencie osiągnięcia maksymalnej zawartości miedzi w siarczku. Tylko w tym stanie układu możliwe jest ustalenie w roztworze składu równowagowego równocześnie względem miedzi Cu⁰ i siarczku Cu_{2.00}S. Wówczas elektroda Pt(Cu_{2-x}S) przyjmuje potencjał chalkozynu jednoskośnego o składzie Cu_{2.00}S (stanowiącego w tym etapie wewnątrz ziarn), który jest równy potencjałowi miedzi metalicznej. Równocześnie potencjał elektrody Pt₁ przyjmuje identyczną wartość,

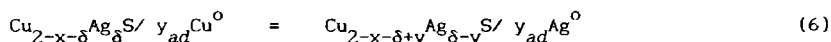
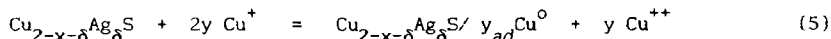
odpowiadającą potencjałowi red-ox układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ w roztworze pozostającym w równowadze równocześnie z siarczkiem o składzie $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ i miedzią. Aktywności miedzi w obu tych fazach są sobie równe.

Efektom reakcji (1)-(3), zgodnie z równaniem (4), jest przeniesienie w sposób elektrolityczny określonej ilości miedzi (y moli) z metalu do wnętrza niedomiarowego siarczku. Maksymalna ilość wprowadzonej miedzi osiąga wartość równą jej niedoborowi w wyjściowej próbce ziarn Cu_{2-x}S , $\Delta x = 2.00 - x$. Zgodnie z bilansem reakcji (1) i (2) skład roztworu nie ulega zmianie pod warunkiem, że w układzie doprowadzanym do równowagi nie zachodzą dodatkowo jeszcze inne procesy.

Przebieg osiągania równowagi w układzie: $\text{Cu}_{2-x-\delta}\text{Ag}_\delta\text{S}/\text{Cu}^{2+}$, Cu^+/Cu^0

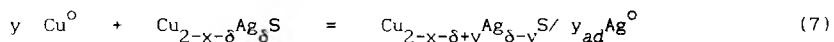
Jak widać z rys.1 obecność śladowej domieszki srebra w ziarnach siarczku w ilości odpowiadającej $\delta < 0.01$ nie wpływa zasadniczo na charakter zmian potencjału mierzonych w etapie doprowadzania siarczku do równowagi z miedzią (por. krzywe 1 i 2 na rys.1). W obecności tak niskiej jeszcze domieszki srebra w ziarnach Cu_{2-x}S obserwowano jednak wyraźne skrócenie (o ok. 30%) czasu osiągania równowagi z miedzią w porównaniu z przebiegiem dla czystego siarczku. Należy tu podkreślić, że ten efekt był znacznie większy niż błąd możliwy do popełnienia w wyznaczeniu czasu przebiegu procesu.

Analizy składu fazowego próbek ziarn domieszkowanych srebrem, które doprowadzono do równowagi z miedzią wykazały obecność w nich tylko dwóch faz: chalcogenu jednoskośnego $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ i srebra metalicznego Ag^0 . Zgodnie z otrzymanymi wynikami oraz danymi o strukturze krystalicznej niestechiometrycznych siarczków miedzi [Potter i Evans, 1976] przebieg doprowadzania ziarn Cu_{2-x}S domieszkowanych srebrem do równowagi z miedzią można przedstawić również w postaci sumy reakcji zachodzących odpowiednio przy powierzchni miedzi (Cu^0) i siarczku o składzie $\text{Cu}_{2-x-\delta}\text{Ag}_\delta\text{S}$:



gdzie $/_{ad}\text{Ag}^0$ oznacza atom srebra zaadsorbowany na powierzchni siarczku.

Sumę reakcji (1) + (5) + (6) można zapisać następująco:



Atomy miedzi, wydzielane w wyniku reakcji (5) na powierzchni siarczku domieszkowanego srebrem, wnikają w jego sieć krystaliczną, zgodnie z reakcją (6). Należy sądzić, że ten etap następuje równie łatwo jak w przypadku czystego siarczku (reakcja 3). Jednak zapełnianie miedzią sieci niedomiarowego siarczku miedziawego domieszkowanego srebrem musi w konsekwencji prowadzić do wypierania metalu domieszkowego.

Dyfuzja domieszkowych atomów srebra w ziarnach Cu_{2-x}S może przebiegać poprzez węzły metaliczne sieci, lub także (w polikrystalicznym siarczku) wzdłuż granic międzyziarnowych. Ten ostatni sposób dyfuzji, w porównaniu z pozostałymi, cechuje się najwyższymi szybkościami. Jednak sumaryczny strumień dyfuzyjny atomów przenoszonych tą

drogą zależy silnie od struktury polikrystalicznej ciała stałego i może być niewielki w przypadku, gdy powierzchnia granic międzyziarnowych jest mała w porównaniu z objętością ciała stałego. Ze względu na większy promień atomowy srebra w porównaniu z miedzią (o ok. 10-15 %), dyfuzja domieszkowych atomów srebra w sieci siarczku miedziowego musi w konsekwencji doprowadzić do znacznego jej zdefektowania. Wzrost ilości defektów sieciowych przyspiesza dyfuzję atomów w kryształach. Jak należy sądzić ten właśnie efekt zdecydował o szybszym zapełnieniu miedzią ziarn siarczku domieszkowanego srebrą w porównaniu z ziarnami czystego siarczku (por. krzywe 1 i 2 na rys. 1).

Analiza rozkładu skupisk fazy rozproszonej na powierzchni siarczku prowadzi do wniosku, że zarodki srebra tworzyły się w pierwszej kolejności w obrębie najbardziej nieregularnych mikroobszarów powierzchni jak naroża, krawędzie i szczeliny. Jak można sądzić, w tego typu mikroobszarach zawierających zwykle najwięcej defektów strukturalnych, znajdowały się liczne zakończenia dróg szybkiej dyfuzji, którymi na powierzchnię wydostawały się domieszkowe atomy srebra wypierane z sieci siarczku. Na podstawie otrzymanych obrazów SEI można też sądzić, że pierwotne skupiska srebra (mniej lub bardziej wykrystalizowane) narastały tylko do określonej wielkości (ok. 0.5 μm). W mikroobszarach powierzchni szczególnie uprzywilejowanych dla wydzielania metalu domieszkowego z sieci siarczku dochodziło do nagromadzenia szeregu krystalitów srebra, które w dalszym etapie przebiegu procesu ulegały rekrytalizacji.

LITERATURA

1. Barzyk, W., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 21 :141-156 (1989).
2. Barzyk, W., Pomianowski, A., *Sprawozdania IK i FP PAN z prac w problemie PR-2/N.2.1./ 1983, 1984, 1985*.
3. Barzyk, W., Wandzilak, P., Pomianowski, A., *Proc., Xth International Congress on Metallic Corrosion, Madras (India), 7-11 November 1987 (sponsored by International Corrosion Council - ICC), vol. 1 : 299-317 (1987)*.
4. Barzyk, W., Nowak, P., Pomianowski, A., *Materials Science Forum*, 25-26 : 565-568 (1988).
5. Barzyk, W., Bobrowska, B., Hamankiewicz, M., "Surface segregation of silver admixtures in Cu_{2-x}S grains as a result of electrolytic processes", poster presented at 33rd IUPAC Congress, Budapest, August 1991; *Proc. of the Congress*, p.101, Abstract No 3017.
6. Beutier, D., Gabis, V., Ildefonse, J.P., Predali, J.J., Ricalens, F., "Precipitation of Silver on Natural and Synthetic Sulphides. Theory and Prospects of Industrial Use", [w:] *Crystallization and Precipitation* (Ed., G.L. Strathdee, M.O. Klein, L.A. Melis; Pergamon Press, 1987), p p.285-295.
7. Bortel, R., Kubacz, N., Grzebieluch, Z., *Materiały z III Sympozjum "Stan i Perspektywy Rozwoju Przeróbki Rud Miedzi w Polsce"*. Wiśła, kwiecień 1985, p p.75-81.
8. Gasparrini, C., *CIM Bull.*, 77 [No 866]:99-110 (1984).
9. Gaudin, A.M., *Flotacja*, Wyd. Śląsk, Katowice 1963, rozdz. 10 : 313-324.
10. Jellinek, F., *Sulphides*, [w:] G. Nickless. *Inorganic Sulphur Chemistry*, Els. Publ. Co., Amsterdam, 1968, rozdz.19 : str.726.

11. MacKinnon, D.J., Brannen, J.M., "The Reaction of Dissolved Silver with Various Sulphide Minerals in Sulphate and Chloride Media", Div. Report MRP/MSL 84-128 (1984), p p. 28.
12. Miller, J.D., Portillo, H.Q., Proc., XIII IMPC, Warsaw, 1979, vol. 1 (Ed., J. Laskowski).
13. Nowak, P., Barzyk, W., Pomianowski, A., J. Electroanal. Chem., 171: 355-358 (1984).
14. Phillips, H.O., Kraus, K.A., J. Am. Chem. Soc., 85 : p.486 (1963).
15. Phillips, H. A., Kraus, K.A., J. of Chromatography, 17 : 549-557 (1965).
16. Potter II, R.W., Evans, H.T, Jr., U.S. Geol. Survey Jour. Research, 4 : 205-212 (1976).
17. Sato, R., Proc., II International Congress of Surface Activity, London 1957 (Ed., J.H. Schulman; Butterworths Publ. Sci. Ltd., London 1957), vol.3, p.p. 349-354.
18. Shuey, R.T., "Semiconducting Ore Minerals", Els. Sci. Publ., Amsterdam, 1975, rozdz.: 10, 12, 18.
19. Snell, C.J., Morgan, C. Min. Eng., 178 [10] : 100-105 and 167 (1977).
20. Vaughan, D.J., Craig, J.R., "Mineral Chemistry of Metal Sulphides", Cambridge University Press, 1978.
21. Vaughan, D.J., "Spectroscopy and Chemical Bonding in the Opaque Minerals", [w:] Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (Ed., F.J. Berry, D.J. Vaughan; Chapman and Hall, Ltd, 1985), rozdz.7, p.p. 251-292.

Paru Prof. dr. hab. Andrzejowi Pomianowskiemu składam serdeczne podziękowania za cenne uwagi udzielone mi w trakcie wykonywania części doświadczalnej. Paru mgr. Mieczysławowi Hamankiewiczowi dziękuję za wykonanie zdjęć pod mikroskopem elektronowym.

Barzyk, W., 1992. Displacement of silver admixtures in grains of non-stoichiometric cuprous sulphide, $Cu_{2-x}S$, as a result of equilibration with copper, Cu^0 . *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 25,139-150 (Polish text)

Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffraction methods as well as potentiometric measurements have been used to show that the silver admixtures can be displaced from the bulk to the surface of grains of non-stoichiometric cuprous sulphide, $Cu_{2-x}S$. The process proceeds spontaneously as a result of equilibration of the sulphide grains with metallic copper, in oxygen-free acidic solutions, containing Cu^{2+} ions.

*Władysław MULAK **

*Dorota WAWRZAK ***

LUGOWANIE UTLENIAJĄCE SIARCZKOWYCH KONCENTRATÓW OŁOWIU W ROZTWORACH CHLORKOWYCH

Badano wpływ temperatury, stężenia jonów żelaza(III) i dodatku NaCl na ługowanie ołowiu, srebra, cynku i miedzi z koncentratu siarczkowego. Optymalne warunki ługowania ołowiu uzyskano w temperaturze 70° C w roztworach zawierających 43 g/l jonów Fe³⁺ oraz 200 g/l NaCl. W czasie 9 min. ługowania do roztworu przechodzi 99,8% ołowiu, 75,0% srebra, 12,1% cynku oraz 1% miedzi.

WSTĘP

W konwencjonalnych sposobach odzysku ołowiu z koncentratów siarczkowych stosowane są procesy ogniowe, powodujące duże skażenie środowiska na skutek emisji SO₂ oraz pyłów ołowionośnych.

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się intensywny rozwój badań nad hydrometalurgicznymi sposobami przeróbki siarczkowych koncentratów ołowiu, pozwalającymi na otrzymanie ołowiu wysokiej czystości bez dodatkowej rafinacji ogniowej. Spośród opublikowanych badań najczęściej uwagi poświęca się ługowaniu chlorkowemu w warunkach nieutleniających [1,2,3] oraz utleniających [4,5,6,7,8]. W roztworach chlorkowych ołów występuje w formie następujących jonów: Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂(aq), PbCl₃⁻ oraz PbCl₄²⁻. Stężenie poszczególnych jonów zależy od stężenia jonów chlorkowych. Znaczny wpływ na stężenie ołowiu w roztworze posiada również temperatura. Wzrost temperatury z 25 do 100° C zwiększa sześciokrotnie jego stężenie w roztworze w postaci jonów kompleksowych [9].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury, stężenia jonów żelaza(III) oraz jonów chlorkowych na wylugowanie ołowiu, srebra, cynku i miedzi z koncentratu siarczkowego.

MATERIALY I TECHNIKA POMIAROWA

W badaniach stosowano koncentrat otrzymany przez flotację rud ołowionośnych z okolic Bytomia. W tabeli 1 podano wyniki analizy chemicznej koncentratu na zawartość ołowiu, cynku, miedzi i srebra, wykonanej metodą absorpcji atomowej. Zawartość siarki w koncentracie oznaczono metodą wagową w postaci siarczanu baru.

Ługowanie prowadzono w kolbie trój szyjnej umieszczonej w termostacie. W każdym doświadczeniu kolba reakcyjna zawierała 1 litr roztworu ługującego. Po osiągnięciu żądanej temperatury dodawano do

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

** Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 42-200 Częstochowa, Al. A. Krajowej 13/15

Tabela 1

Analiza chemiczna siarczkowego koncentratu ołowiu (%)

Pierwiastek	Pb	Zn	Cu	Ag	S
Zawartość. %	40.12	5.18	1.8	0.23	9.03

roztworu 100 g koncentratu i włączano mieszadło o szybkości obrotów 600 na min. Ługowanie prowadzono w czasie 1 godziny, w tym czasie pobierano z kolby reakcyjnej sześć próbek roztworu o objętości 10 cm³ w celu oznaczania stężenia jonów żelaza, ołowiu, srebra, cynku i miedzi metodą absorpcji atomowej.

WYNIKI I DISKUSJA

Wpływ temperatury

Badania prowadzono w temperaturach od 50 do 70°C przy następujących parametrach ługowania: stężenie jonów Fe³⁺ - 43 g/l, NaCl - 200 g/l. W tabeli 2 przedstawiono zależność stopnia wylugowania poszczególnych metali po czasie 1 godziny.

Tabela 2

Wpływ temperatury na wylugowanie metali po czasie 1 godziny;
roztwór ługujący: 430 g/l Fe³⁺, 200 g/l NaCl

Tempera- tura, °C	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
50	95,0	72,0	12,0	5,1
60	98,3	73,0	12,5	5,1
65	99,0	75,2	25,0	5,1
70	99,8	78,0	34,0	5,1

Zależność stopnia wylugowania metali w czasie w temperaturze 50 i 70°C pokazano w tabeli 3. Jak widać z tabeli 3 najbardziej selektywne wylugowanie ołowiu i srebra z koncentratu uzyskano po czasie 9 min. Po przedłużeniu czasu ługowania z 9 min do 1 godziny selektywność ta maleje, bowiem wzrasta stężenie cynku i miedzi w roztworze.

Wpływ stężenia jonów żelaza(III)

Ługowanie prowadzono w zakresie stężeń jonów żelaza od 22 do 65 g/l w temperaturze 70°C z dodatkiem 200 g/l NaCl w czasie 30 min. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 4.

Jak widać z tabeli 4, wzrost stężenia jonów Fe³⁺ w roztworze praktycznie nie wpływa na wylugowanie ołowiu, srebra i miedzi, natomiast zwiększa wylugowanie cynku z 12,1 do 37,5%.

Tabela 3

Zmiana stopnia wylugowania metali w czasie ługowania w temperaturze 50 i 70°C

Czas, min.	Temp. °C	Stopień wylugowania metali, %			
		Pb	Ag	Zn	Cu
3	50	71,0	50,1	2,1	0,0
9	50	91,1	68,1	6,5	1,0
15	50	92,0	69,6	7,8	2,0
30	50	93,1	70,1	10,0	3,2
45	50	94,1	71,3	11,2	4,1
60	50	94,1	71,3	11,2	4,1

Tabela 4

Wpływ stężenia jonów Fe^{3+} na wylugowanie metali po czasie 30 min., w temperaturze 70°C

Stężenie Fe^{3+} g/l	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
22,0	97,1	71,0	12,1	5,1
32,0	98,0	72,5	28,3	5,1
43,0	98,8	74,0	34,0	5,1
65,0	97,5	72,0	37,5	5,1

Tabela 5

Zależność stopnia wylugowania metali z koncentratu od stężenia NaCl w temperaturze 70°C
po czasie 1 godz. w roztworze o stężeniu 43 g/l Fe^{3+}

Stężenie NaCl g/l	Stopień wylugowania metali, %			
	Pb	Ag	Zn	Cu
0	95,1	25,0	38,0	5,1
50	96,0	50,1	38,0	5,1
100	96,8	68,0	37,2	5,1
150	97,2	70,1	34,0	5,1
200	98,8	74,1	34,0	5,1

Wpływ dodatku chlorku sodu

Badanie wpływu dodatku NaCl na ługowanie metali z koncentratu prowadzono w zakresie stężenia NaCl od 0 do 200 g/l, w temperaturze 70°C, w czasie 1 godziny przy stężeniu jonów żelaza(III) równym 43 g/l.

Zgodnie z tabelą 5 wzrost stężenia NaCl od 0 do 200 g/l zwiększa wylugowanie srebra od 25 do 74%, nieznacznie zwiększa wylugowanie ołowiu oraz zmniejsza wylugowanie cynku. Nie posiada natomiast wpływu na ługowanie miedzi.

WNIOSKI KOŃCOWE

Ołów z roztworu po ługowaniu może być wydzielony w postaci $PbCl_2$ przez ochłodzenie roztworu. Utlenianie jonów żelaza(II) do żelaza(III) oraz dalsze wydzielenie ołowiu z roztworu można przeprowadzić metodą elektrolizy przeponowej, wydzielając uprzednio z roztworu metaliczne srebro i miedź dodatkiem wyjściowego koncentratu siarczkowego.

Optymalne warunki ługowania ołowiu z badanego koncentratu siarczkowego uzyskano w temperaturze 70°C, w roztworach zawierających 43 g/l jonów żelaza(III) oraz 200 g/l NaCl. Po 9 min. ługowania do roztworu przechodzi 99,8% ołowiu, 75% srebra, 12,1% cynku oraz 1% miedzi. Przedłużenie czasu ługowania z 9 do 30 min. zmniejsza selektywność ługowania, zwiększając wylugowanie cynku z 21,1 do 30%.

LITERATURA

1. Awakura Y, Kamei, S., Majima H., *Metall. Trans. B.*, 1980, **11B**, 377-381.
2. Nunez C., Espiell F., Garcia-Zayas J., *Metall. Trans. B*, 1988, **19B**, 541-546.
3. Nunez C., Espiell F., Gracia-Zayas J., *Metall. Trans. B*, 1990, **21B**, 11-17.
4. Dutrizac J.E., *Metall. Trans. B*, 1986, **17B**, 5-17.
5. Fuerstenau M.C., Chen C.C., Han K.N., Palmer B.R., *Metall. Trans. B*, 1986, **17B**, 415-423.
6. Rath P.C., Paramguru R.K., Jena P.K., *Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C.*, 1988, **92**, C159-162.
7. Sohn H.Y., Beak H.D., *Metall. Trans B*, 1989, **20B**, 107-110.
8. Fuerstenau M.C., Han K.N., *XVIIth IMPC, Dresden/FRG, 199, Preprints vol. V*, 67-81.
9. Helgeson H.C., *Am. J. Sci.*, 1969, **267**, 729-804.

Mulak W., Wawrzak D., 1992, Oxidative leaching of lead sulphide concentrates in chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25, 151 - 154 (Polish text)

The influence of temperature, ferric ion concentration, and addition of NaCl on the leaching of lead, silver, zinc and copper from sulphide concentrate have been investigated. The optimum condition for the lead leaching has been estimated at temp. of 70°C in the solution containing 43 g/l ferric ion and 200 g/l NaCl. After 9 min. of leaching, 99,8% lead, 75% silver, 12,1% zinc, and 1% copper were extracted.

Rudolf TOMANEC *

COMPLEX ORE MODELLING, TEXTURE, AND MINERAL LIBERATION

A review of modern stereological approaches to the mineral texture characterization and major mineral liberation models is presented. Techniques are proposed for acquiring numerical indices describing the applied industrial mineralogy and mineral treatment processes. Various systems for establishing the mineral liberation depend on new laboratory techniques and devices, the most important of which is the image analyser supported by fast computer, microanalysers, and electronic microscope.

Prediction procedures are proposed in the paper for mineral behaviour in respect of its liberation during the comminution.

A new approach to the mineral liberation is presented, based on different mineral behaviours during continuous milling of a multiphase ore. The intensity of mineral liberation from a real multiphase system has been found to depend on composition and the grind of fineness of each of the system constituents. Different behaviours of minerals of the given paragenesis, in respect to grinding or milling, had a direct effect on the liberation intensity - each of the constituents - and even more on the total liberation degree function.

The identified milling selectivity allowed measuring and predicting the optimum liberation for each mineral, at the lowest grind fineness, which opened an approach to the problems of energy saving and technological scheme economy.

INTRODUCTION

All models of physical valorization of minerals are based on mineral aggregate comminution for liberation of heterogeneous mineral species one from another and, using the differences in physical properties of minerals, for separation of the mixture into its components. As the key step in the industrial processing of mineral ore and the first precondition for an optimum mineral liberation for its valorization, comminution is the most costly operation of the mineral processing. The grinding fineness is a measure of comminution in any mineral liberation analysis (Wt, % finer, -53 micron).

The degree to which a mineral will be liberated from accessory materials or another mineral is an important information in an economic evaluation of a technological scheme. Considerations of this information are not new, as the researches in this field date some fifty years back and are yearly increasing in number. A strong impetus to the research has been certainly given by the continuous rise in energy

* Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djusina 7, Belgrade.

costs, which maintained and increased the interest in mineral liberation both in early stages of a design and in stages of technological mineral treatment.

Separation of minerals by comminution - fragmentation and milling - is primarily dependent on structural-textural characteristics of the ore. Characterization of a variety of textures and modeling complex systems, such as mineral ores, have been the concern of many researchers who studied mineral liberation for many years. A swift and relatively accurate estimate of the total mineral liberation is the main target, because it brings a saving in milling energy, a higher recovery of valuable minerals and the best concentrate quality.

This paper is an attempt at presenting a model of the liberation process which can be used for ores of the same genetic type but different proportions of valuable minerals - constituent, at variable grind finenesses, in establishing the regularity in the mineral liberation degrees. Based on the experimentally established and described regularity, the liberation intensity of a selected mineral will be predicted at a variable real grind fineness, limiting the tests to a very narrow range of particle sizes (integrated size-reduction in plant), Malvik (1982).

HISTORICAL DEVELOPMENT OF LIBERATION MODELS

Complex processes of mineral components liberation from ores required as a principal scientific method the use of a *modeling method*. This method was developed from the classical method of analogy; it is based on the assumed similarities in phenomena and objects.

The first model of mineral ore, known by its relationship of phases as the "two checker boards" model, proposed by Gaudin (1939), had an important place and a historical role. Its concept was very simple, based on phased textures in a system and specific breaking by planar parallel planes. A grain in Gaudin's (1939) model had a cubic shape, monosized, and the texture had not stochastic elements, and was not measurable. This model, however, is a base on which new approaches are attempted to model mineral ores and liberation processes.

Only thirty years later, Wiegel (1964) and Wiegel and Li (1967) developed Gaudin's model (1939) and proposed a new one which was named "Rubik's cube" on its phases relationship in the system. It was also a monosize model, without stochastic elements, but more realistic, offering plausible information about the liberation process. Wiegel (1975, 1976) developed further his model giving evidence of the integrated size reduction and liberation models. Based on the probability calculus, the model has found a limited application for certain mineral materials. Its approach is deterministic.

Bodziony (1965a, 1965b) did not propose a mineral liberation model, but has been regarded as a pioneer in texture geometrization and characterization systems such as mineral material, who much contributed to the development of modeling. Textural

characteristics, in this approach, are applicable to any grain shape or size; the phase corresponds to a regular, normal distribution of constituents and possesses stochastic elements. A working model could not be developed at the time, because this field of mathematics was still underdeveloped.

Steiner (1975) used some of the arguments that had been presented by Amstutz and Giger (1972) and earlier by Amstutz (1960, 1965, 1970) on stereological texture characterization to predict particle composition and species after breakage through a study of interphase specific surface area. The model is applicable only to pre-treated standardized material, and the nature of its texture corresponds to any relationship of phases, without limitations in respect of grain shape or size, and has stochastic elements.

Miller and Reid (1982) made a new approach to liberation modeling through a function of specific surface area and expressed it as a *cumulative liberation yield* (CLY). The introduced concept of texture characterization and quantification of liberation or composition, a *normalized probability of mineral association* as a measure of the mineral association incidence degree is the essence of this approach. Mineral liberation as a function of the size of interphase surface area was mentioned in Steiner (1973), but a working model was not developed.

Andrews and Mika (1976) regarded liberation as a process inseparable from comminution and proposed a simultaneous analysis of the two processes by a selection function and a breakage function.

The generally accepted concept of mineral ore and liberation modeling was proposed by King (1975, 1979, 1982, 1983). In his characterization of texture, he departs from any proportions of phases in a system, polydisperse grade, any grain shape; his model allows stochastic elements and measuring for establishing the distribution of random linear segments across the phases. Measured segments are mathematically treated and distributions of phases and fractures along traverse lines are taken for random. Apart from certain remarks on the King's (1975) model, as a "linear fractional liberation", Moore (1983) finds notable deviations from real values in the area of coarse classes. King's model (1979) was tested by Coleman (1983), Finch and Petruk (1984) with certain additions and corrections; they found the accuracy of results satisfactory, provided additional calibration for the given conditions.

The model developed by Klimpel and Austin (1983) uses elements of the earlier models and improves them on the concept of one-dimensional measuring and direct volumetric transformation of measures based on Monte-Carlo simulation. In respect of texture characterization, Klimpel's (1983) model allows any grain shape, considers different variants of grain size and has stochastic elements. Relationship of phases is the basic consideration of Wiegand's (1964) "single grain" variant, or the variant of "extremely nonuniform distribution" of the analysed phases in Gaudin (1939).

The stochastic model by Lin et al. (1984, 1985, 1987) is a new stochastic and phenomenological model. The model allows generation of particles of multiphase elements

of extremely irregular shapes. It allows a high flexibility of generation at an ample control possibility of variables. A simulation of folded linear transverse across the generated mathematical space - composite particles - will produce an amount of related information in regard to liberation, transformation functions and correction factors.

A significant contribution to this field is the mathematical model presented by P. Davy (1984). The model characterizes by texture any relationship of phases in a system of unconditioned grain size or shape and its stochastic elements. In his theoretical work, P. Davy (1984) supports the concept developed by Serra (1982). P. Davy (1984) makes a mathematical presentation for a possibility of deriving and verifying a strong relation of textural characteristics and comminution. However, intergranular fracture and preferential breakage in practical cases are very difficult to measure and describe.

Most of liberation models proposed so far greatly differ among themselves in texture characterization or characterization of particles after a system fragmentation. However, there are compatible models (Tomanec, 1990). The application of certain, generally accepted methods for establishing mineral liberation should be related to the type and kind of ore.

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Size reduction was tested in laboratory on a set of twenty representative samples of Pb-Zn-Cu ore. Representative samples were ground continuously extending the time of milling for observation of mineral grind fineness (Wt, % finer, -53 micron). Material of the whole set of sample was dry ground in a laboratory ball mill in intervals of 1-45 minutes. Ground ore was sieved, each size fraction chemically analysed, assessed, and polished sections specimens prepared for systematic liberation analysis under polarizing microscope and partly on an CAMECA SR 50 image analyser at the Imperial College, London.

MILLING PROPERTIES OF MINERALS

The presently reported studies (Tomanec, 1989, 1990) are concerned with the principle of integrated size reduction and the mineral liberation model for prediction of changes in identity and composition of mineralized particles (both single and composite) in relation to the fineness of grind.

A comminution process in mills, and hence the differences in milling properties of minerals, Tomanec (1989), are determined by the milling kinetics and the time of material retention in the mill, Lynch (1977). While the latter factor is clearly defined, much consideration must be given to the milling kinetics which is determined by selection and the breakage functions, Herbst et al. (1976, 1977), Ruebush (1980, 1982), Fuerstenau (1988). Selection function is in fact a measure of comminution intensity dependent only on physical properties of a mineral, or the amount of mineral in an ore.

Relative milling properties of an ore are conditioned by differential (selective) grinding properties of associated minerals (Fig. 1). The established difference in

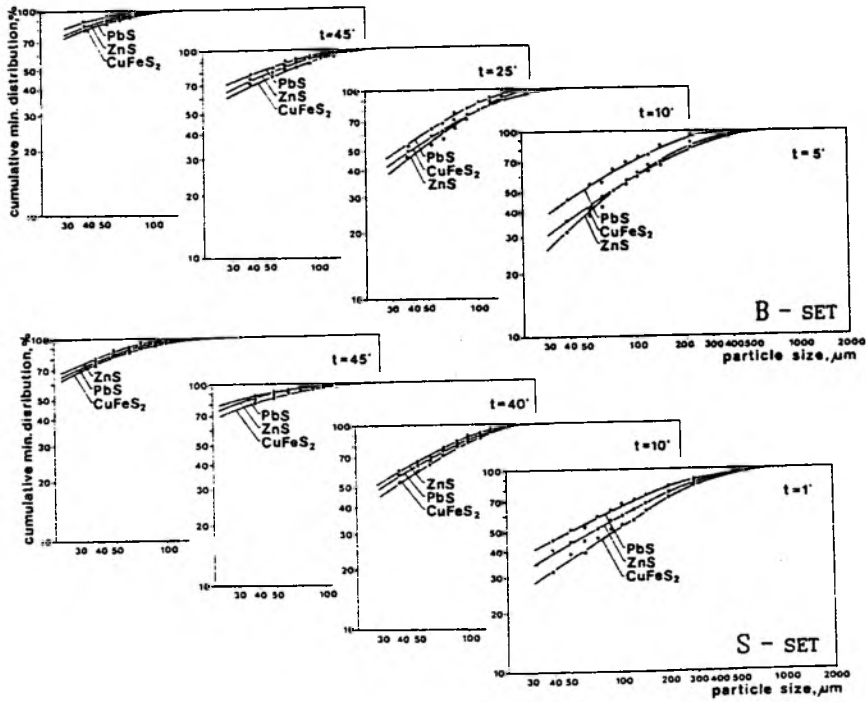


Fig. 1. Relative milling properties of an ore depend on differential (selective) grinding properties of associated minerals. (B-set samples of "rich" ore; S-set samples of "poor" ore)

grinds is not only a consequence of the amount and size of mineral phase aggregates in an ore, but, which is more important for the liberation process, of the strength of bond between the contained mineral phases.

Differential size reduction and selective liberation were verified on an example of minerals of the same genetic type but of different content of analysed minerals and different textural-structural characteristics of rock. Significant differences have been noted in the mineral liberation gradient (yield) for particles of different size fractions.

It has been established that different proportions of valuable mineral, as has been known for different genetic type ores, have different behaviours in the milling process, resulting in different liberation degrees of mineral constituents. During the milling, minerals were comminuted at different rates, and the liberation intensities of present minerals were different.

Consequently, minerals will be liberated at different intensities at the same finenesses of grind, but gradients (yield) will not be equal for different minerals in

different types of ore. Mineral liberation degrees are different for the same size fractions at different grind finenesses for different minerals or proportions of minerals.

EXPERIMENTAL LIBERATION RESULTS

For developing a model, a sufficiently wide range of mineral grind finenesses was allowed, which resulted in adequate representation of the ore type and its behaviour during the milling.

Fig. 2. Total liberation as a function of fineness of grind for minerals investigated (% recovery of min. in size fraction -53+0 micron) (B-set samples of "rich" ore; S-set samples of "poor" ore)

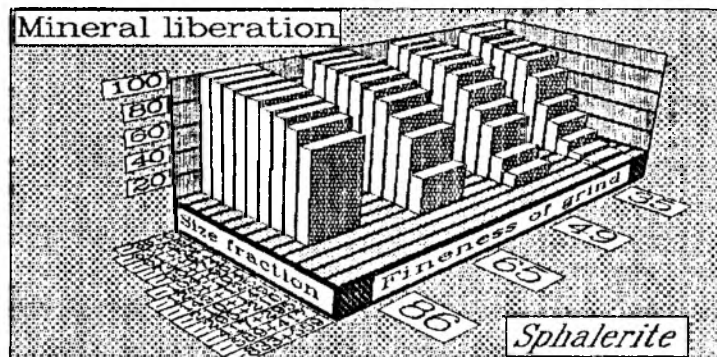
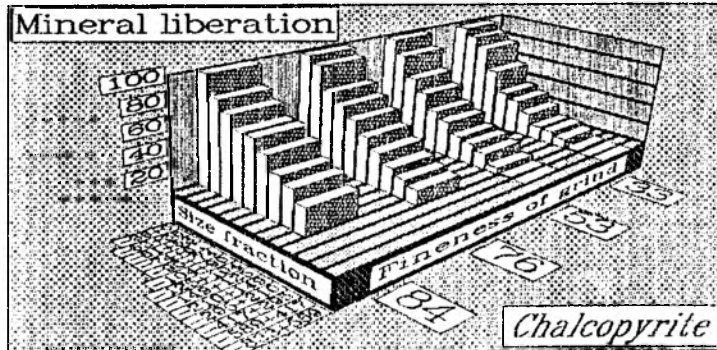
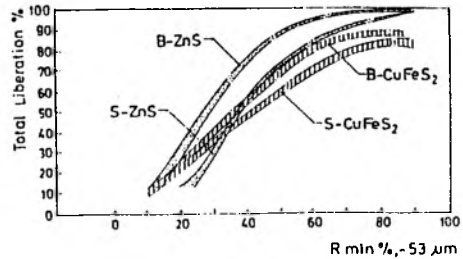


Fig. 3. Degree of liberation as a function of fineness of grind and differential milling properties of minerals

Measurements of systematic changes in mineral liberation by narrow size-classes, while the ore was continuously ground, showed that total liberation of each mineral depended on grind fineness of the mineral (Fig.2). Both grinding and liberation certainly had been influenced by textural characteristics (mineral aggregate size, grain shape and form, mineralization type), ore hardness (cohesive forces within mineral crystal in paragenesis, cohesive forces at adjoining crystal surfaces) and general ore properties (useful mineral content, supergene alteration, secondary enrichment, etc.).

Differences in the mineral comminution rate, and textural differences expressed primarily in mineral aggregate size, were responsible for the difference in liberation gradient at variable grind finenesses of individual fractions.

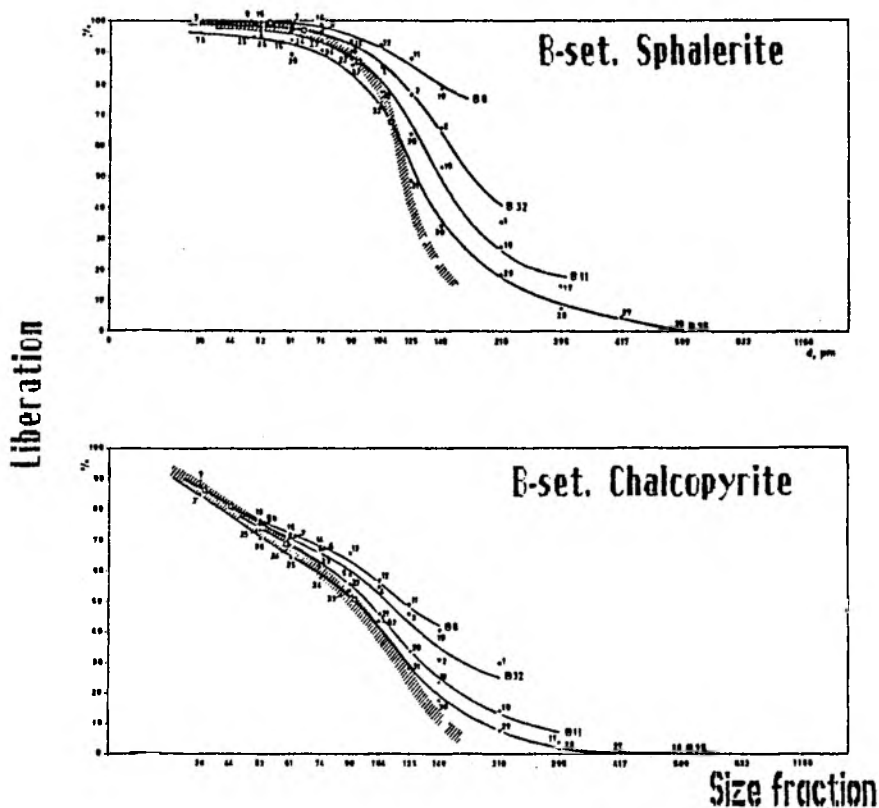


Fig. 3a. Degree of liberation as a function of particle size in a mill product

It has also been found that differences between measured and stereologically transformed values, (Gaudin's "locking factor", "correction factor", Moore (1985)),

were not higher than 3% for a high proportion of the measured mineral or were as low as tenths of a percent for high grind finenesses. Unlike these, for low proportions of a mineral of emulsion type texture in chalcopyrite, the differences reached 4% but only within high finenesses field, whereas coarse grinding effect was the same as in a higher proportion of mineral (Fig.2).

This empirical model of mineral liberation as a function of milling properties of selected minerals, illustrated by a diagram in Fig. 3, can be used to read integral degree of mineral liberation at any grind fineness but only based on measurement data of a narrow class of size and the known reference fineness.

CONCLUSION

Based on differential (selective) mineral grinding established on ores of one genetic type, a new empirical model of mineral liberation from a multiphase system has been developed. The model provides for a successful prediction of liberation for any grind fineness of the given minerals.

Optimum fineness of rock comminution - the first and costly target of industrial processing of mineral materials, and the process of mineral liberation essential for concentration results, are considered integrally and regard the acute problem of the present time: saving the deficient energy in technological plants.

The proposed model can be used for any ore of one or similar genetic type to establish reference functions for all useful minerals to measure mineral liberation at variable real grind finenesses. The given standardization can be used to the level of significant changes in structural-textural characteristics and phases proportions in a system.

REFERENCES

1. Amstutz, G. C., Giger, H.; "Stereological methods applied to mineralogy, petrology, mineral deposits and ceramics", *Journal of Microscopy*, vol.95, 145-164(1972) 4, (1972)
2. Andrews, J.R.G., and Mika, T.S.; "Comminution of a heterogeneous material: development of a model for liberation phenomena", In: *Proc. XIth Int. Miner. Proc. Congr., Cagliari*, pp. 59-88, (1976)
3. Barbery, G., Huyet, G., Gateau, G.; "Liberation analysis with the help of image analysis: theory and applications", *Proc. XIIIth Min. Proc. Congress, Warsaw*, vol. 2, 568-599, (1979)
4. Barbery, G., et al.; "Mineral liberation measurements and their interpretation", In *De Villiers and Cawthorn*, pp. 469-473, (1983)
5. Berube, M.A., Marchand, J.C.; "Evolution of mineral liberation characteristics of an iron ore undergoing grinding", *Inter. J. Min. Proc.*, 13, 223-237 (1984).
6. Bodziony, J.; "On the Possibility of Application of Integralgeometry Methods in Certain Problems of Liberation of Manual Grains", *Bull. Acad. Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Technique*, 13, pp. 459-467 (1965)
7. Choi, W.Z., et al.; "Liberation Modeling Using Automated Image Analysis", *International Journal Processing*, 22, pp. 59-73, (1988)
8. Davy, P.J.; "Probability Models for Liberation", *J. Applied Probability*, 21, pp. 260-269, (1984)

9. Finch, J.A., Petruk, W.; "Testing a solution to the King liberation model", *Inter.J.Min.Proc.*, 12, 305-311, (1984)
10. Fuerstenau, D.W.; "The Comminution of Multicomponent Feeds under Batch and Locked-Cycle Condition: Kinetics, Simulation and Energy Distribution", *Int.J.Min.Pros.* 22, 105-118 (1988)
11. Gateau, C., Prevosteau, J.M.; "Examples of the applications of new possibilities for automatic image analysis", In: *Quantitative analysis of Microstructure*, pp.273-278 (1978)
12. Gaudin, A.M.; "Principles of Mineral Dressing", McGraw Hill, New York, USA, 1st Ed., (1939)
13. Grant, G. et al; "Feature extraction and population from complex ore particles by QEM SEM image analysis", In: *Kalishnik (ed.)*, 223-238, (1981)
14. Herbst, J.A. et al.; "ESTIMMIL a program for grinding simulation and parameter estimation with linear models", *Univ. of Utah, Salt Lake City, Utah*, 48 pp. (1977)
15. Jones, M.P., Barbary, G.; "The size distribution and shapes of mineral in multiphase materials: particle determination and use in mineral process design and control", *XIth International Mineral Processing Congress, Cagliari, paper 36* (1975)
16. Jones, M.P.; "Automatic Image Analysis", *Physical Methods in: Determinative Mineralogy, J.Zussman 2nd Edition London Academic Press*, 167 (1977)
17. Jones, M.P.; "Designing an X-ray Images Analyser for Measuring Mineralogical Data", *XIV International Mineral Processing Congress, Toronto*. (1982)
18. King, R.P.; "A model for the quantitative estimation of mineral liberation by grinding", *Int.J.Miner.Process*, 6, 207-220 (1979)
19. King, R.P.; "The prediction of mineral liberation from mineral texture", *XIVth International Mineral Processing Congress, Toronto*, (1982)
20. King, R.P.; "Stereological methods for the prediction and measurement of mineral liberation", In: *De Villiers and Cawthorn Eds.*, pp. 443-447 (1983)
21. Klimpel, R.P. and Austin, L.G.; "A preliminary model of liberation from a binary system", *Powder Technol.*, 34, pp.121-130 (1983)
22. Lin, S.L. et al.; "An Evolution of Procedures for the Measurements of Linear Distributions in Liberation Analysis", *AIME Annual Meeting, New York*, pp.18-28 (1985)
23. Lynch, A.J.; "Mineral Crushing and Grinding Circuits", *Amsterdam*, (1977)
24. Miller, P.R., Reid, A.T., Zuiderwyk, M.A.; "QEM-SEM Image Analysis in the determination of Model Assay, Mineral Association and Mineral Liberation", *XIV IMPC, Toronto*, VIII 3, 1-3, 20 (1982)
25. Moore, S.W. and Jones, M.P.; "Stereological calculations of Volumetric Particle Compositions from Linear Measurements", *Paper presented at 3rd European Symposium on Stereology, Ljubljana*. (1981)
26. Moore, S.M.; "The Stereological Measurement of Mineral Particles", *Mineral Resources Engineering Research Progress Report No 3, Imperial College, London*, (1983)
27. Peterson, R.D., Herbst, J.A.; "Estimation of kinetic parameters of a grinding-liberation model", *International Journal of Mineral Processing*, 14, 111-126, (1985).
28. Petruk, W.; "Correlation Between Grain Sizes in Polished Sections with Selving Data and Investigation of Mineral Liberation Measurements from Polished Sections", *Transaction of the Institute of Mining and Metallurgy, C87*, pp. 272-277 (1978)
29. Ruebush, J.S. et al.; "SIMPLANT - a Program for Simulation of Individual Mineral Behavior in an Integrated Grinding and Flotation Circuit", *University of Utah, Salt Lake City, Utah*, 70 pp. (1980)
30. Steiner, H.J.; "Liberation Kinetics in Grinding Operations", In: *Proc. XIth Int. Min. Proc. Cong. Cagliari*, 35-58 (1975)

31. Tomanec, R.; "Degree of Mineral Liberation Depending on Useful Component Concentration and Fineness of Grid", (Thesis), Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Belgrade, (1989).
32. Tomanec, A.R.; "Differential Milling Properties of Minerals Used in a Mineral Liberation Model at Real Multiphase System", *III Inter. Min. Proc. Symp., Istanbul, Turkey, (1990)*
33. Wiegel, R.L.; "A quantitative approach to mineral liberation", In: *Proc. 7th Int. Miner. Process. Congr., New York. pp.3-9, (1964)*
34. Wiegel, R.L.; "Liberation in Magnetite Iron Formation", *Trans. AIME, 260, pp. 147-152, (1975)*
35. Wiegel, R.L. and Li, K.; "A Random Model for Mineral Liberation by Size Reduction", *Trans. SME/AIME 238, pp. 179-189, (1967)*
36. Wiegel, R.L.; "An Integrated Size Reduction Mineral Liberation Model", *Trans. AIME, 260, pp. 147-152, (1976)*

Tomanec, R., Modelowanie rud kompleksowych; tekstura i uwolnienie minerałów. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25 (1992) 155 - 163*

W pracy zaprezentowano przegląd współczesnych stereologicznych opisów tekstury oraz ważniejszych modeli uwalniania ziarn mineralnych. Zaproponowano także techniki określania różnych numerycznych wskaźników. Zaproponowano sposoby pozwalające przewidzieć warunki uwolnienia ziarn podczas mielenia.

WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

Komitet Redakcyjny informuje P.T. Autorów o następujących zasadach druku artykułów na kolejne seminaria poświęcone fizykochemicznym problemom mineralurgii i publikowanych w zeszytach rocznika: *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* (ISSN 0137-1282) :

1. W zeszytach seminaryjnych publikowane są oryginalne artykuły dotyczące podstaw mineralurgii oraz artykuły technologiczne dotyczące tej tematyki.
2. Kwalifikacja następuje na podstawie dwóch recenzji referatu. Komitet zastrzega sobie prawo niezakwalifikowania artykułów do druku w przypadku, gdy nie odpowiada on tematyce seminarium. Dwa egzemplarze pracy powinny być nadesłane do 15 lutego.
3. Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia i tytuły w języku polskim i angielskim. Artykuły w języku angielskim przygotowane przez polskich autorów muszą mieć streszczenie merytoryczne w języku polskim o objętości około 1 strony. Podpisy pod rysunkami i tabelami powinny być napisane w języku polskim i angielskim.
4. Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku może nastąpić po uzgodnieniu tego z Redakcją.
5. Redakcja zaleca, aby artykuły napisane w języku obcym były zweryfikowane pod względem językowym. Redakcja nie bierze odpowiedzialności za poziom języka obcego. Artykuły obcojęzyczne z rażącymi błędami nie będą przyjmowane.
6. Zakwalifikowane do druku referaty, po uwzględnieniu przez autorów uwag recenzentów, powinny być przysłane do Redakcji do 15 kwietnia każdego roku w formie gotowej do powielania (camera ready) według wzoru (matryc) dostarczonych przez Redakcję. Druk powinien być wykonany na drukarce laserowej. W wyjątkowych wypadkach, po uzgodnieniu z Redakcją, można przesłać tekst za pomocą poczty elektronicznej lub na dyskietce o parametrach:
 - rozmiar 5.25" lub 3.5" (cała) - podwójna gęstość (360 kB zapis dwustronny, lub 1.2 Mb) lub na dyskietce 3.5" (cała) 1.44 Mb
 - edytor tekstu Chwriter Text Editor (Copyright Horstmann) lub Word Perfect Text Editor,
 - tekst powinien zawierać 42 linie na jednej stronie, 72 znaków w linii, odstęp 1,5.
7. Referaty nadesłane w formie zwykłego maszynopisu z osobno załączonymi rysunkami i tabelami jako ostateczna wersja pracy nie będą przez Redakcję przyjmowane.
8. Fotografie powinny być wykonane na papierze cienkim, błyszczącym i odznaczać się dobrym kontrastem.
9. Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu napisanego według recepty: 42 linie na stronie, 72 znaki w linii, odstęp 1,5. Maszynopis powinien być starannie przygotowany pod względem zarówno treści, jak i formy graficznej oraz sposobu pisania. Niedopuszczalne jest np. rozpoczynanie, w ramach jednego akapitu, nowego zdania od nowej linii bez zapelnienia linii poprzedniej.
10. Redakcja zaleca, aby odnośniki literaturowe (cytowania użyte w tekście) zaznaczać nazwiskami autorów i rokiem opublikowania cytowanej pracy, a dane bibliograficzne podawać alfabetycznie na końcu artykułu w sposób, jaki stosujemy przy abstraktach w naszym roczniku. Nie stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem w nawiasie, w jakim języku jest napisany artykuł.
11. Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów referatów.
12. W kolejnym zeszycie zamieszczana będzie autoryzowana dyskusja z poprzedniego seminarium. Redakcja prosi uczestników seminarium i czytelników zeszytów o przysyłanie tekstu dyskusji pisemnie do Redakcji lub składania osobiście redaktorowi lub członkom Komitetu Redakcyjnego w czasie trwania

Seminarium. Po zakończeniu Seminarium można wysłać do Redakcji pytania skierowane do autorów referatów nie później niż do 31.03 następnego roku.

13. Każdy zeszyt będzie zawierał artykuł przeglądowy. Komitet Redakcyjny będzie zwracał się z prośbą o napisanie takiego artykułu do specjalistów z dziedziny przeróbki kopalin.

13. Artykuły należy przysyłać pod adresem :

**Zakład Przeróbki Kopalin i Odpadów
Instytut Górnictwa
Politechniki Wrocławskiej
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50 - 370 - WROCLAW
tel: 20 24 76**

INSTRUCTIONS FOR PREPARATION OF MANUSCRIPTS

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

1. Original papers dealing with principles of mineral processing and papers on technological aspects of mineral processing will be published in the journal which appears once a year as proceedings of the Annual Symposium on Physicochemical Problems of Mineral Processing.
2. The manuscript should be sent to the Editor for reviewing before February 15 each year.
3. The manuscript can be written either in Polish or English. For publishing in other languages an approval of the Editor is necessary.
4. Contributors whose first language is not the language of the manuscript are urged to have their manuscript competently edited prior to submission.
5. The manuscript should not exceed 10 pages.
6. Papers accepted for publication should be submitted for publication before April 15 in a "camera ready" form.
7. Manuscripts and all correspondence regarding the symposium and journal should be sent to:

Dr Jan Drzymała, Editor
"Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii"
Institute of Mining Engineering
Technical University of Wrocław,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 WROCLAW
Poland

