

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

A3809I

Physicochemical Problems of Mineral Processing

Nr indeksu 32213X



ISSN 0137-1282

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Dz. 12

ZESZYT/NO.

29

1995

Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
29/1995

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 the Editor.

Address of the Editorial Office

Technical University of Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
Institute of Mining Engineering
Laboratory of Mineral Processing
(Pl. Teatralny 2, Wrocław, Poland)
Phone: 44 1201, 44 1202;
Fax: 44 81 23, telex: 0712254 pwr pl.
E-mail: andrew@pwr.wroc.pl.

Orders from abroad can be placed with

Ars Polona, Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa

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

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
29/1995



Physicochemical
Problems
of Mineral Processing
No. 29, 1995

Wrocław 1995

Fizykochemiczne
Problemy
Mineralurgii
zeszyt 29, 1995

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 

Wydanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych

Redaktorzy naukowi

Jan Drzymała, Andrzej Łuszczkiewicz

Rada redakcyjna

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

Opracowanie

Alicja Kordas

Korekta

Urszula Baranowska, Marzena Łuczkiwicz, Halina Marciniak

Projekt okładki

Wiesław Zajączkowski

Czytelników prosi się o zwrócenie uwagi na fakt, że począwszy od zeszytu nr 11
nazwa naszego czasopisma *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin* uległa zmianie na
Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii

Adres Redakcji

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

Siedziba Redakcji

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

ISSN 0137-1282

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

Ark. wyd. 14,75. Ark. druk. 13³/₈. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.
Oddano do druku w sierpniu 1995 r. Druk ukończono we wrześniu 1995 r.
CHIP Drukarnia Wrocław

SPIS RZECZY

Riesenkampf A., Riesenkampf W., <i>Strategia surowcowa w krajowym przemyśle cynkowym</i>	9
Balaž P., Bastl Z., Vigdergauz V., <i>Investigation of the surface phenomena in mechanically activated tetrahedrite by cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy</i>	13
Atalay Ü., Özbayoğlu G., <i>Beneficiation of Beylikahir complex rare earth deposit of Turkey</i>	19
Hiçyılmaz C., Bilgen S, Atalay Ü., Ulusoy U., <i>Effect of shape characteristics of particles on flotation</i>	31
Sablik J., Róg L., <i>Refleksyjność i energia powierzchniowa węgla kamiennych</i>	39
P. Kijewski, <i>Występowanie metali ciężkich na obszarze Środkowego Nadodrza w strefie oddziaływania przemysłu miedziowego</i>	47
Abdel-Aal E. A., <i>Possibility of utilizing Egyptian dolomite ores for production of magnesium oxide by acid leaching</i>	55
Mulak W., Wawrzak D., <i>Ługowanie siarczku niklu (NiS) w roztworach soli żelaza (III)</i>	67
Ibrahim I.A., Abdel-Aal E.A., El-Safty N.A., Ismail A.K., <i>Hydrometallurgical beneficiation of manganese ore from Sinai</i>	75
Guśpiel J., <i>Wpływ własności fizycznych spiekanych preparatów ZnO na kinetykę ich rozpuszczania w stężonych roztworach H₂SO₄</i>	81
Cwalina B., Nogaj P., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T., <i>Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na hydrolizę i współwytrącanie jonów metali</i>	91
Jarosiński A., Mazanek Cz., <i>Eliminacja miedzi na drodze cementacji z przemysłowych roztworów do otrzymywania monohydratu siarczanu cynku</i>	101
Domka L., <i>Wpływ parametrów strącania na właściwości fizykochemiczne węglanu wapnia otrzymywanego z kredy naturalnej</i>	109
Jarosiński A., Wójtowicz A., <i>Analiza fazowa produktów spiekania odpadów pochromowych</i>	119
Florek I, Lovas M., <i>The influence of the complex electric permittivity and grain size on microwave drying of the grained minerals</i>	127
Heim A., Gluba T., Kochański B., <i>Granulacja drobnoziarnistych odpadów przemysłu metalurgicznego</i>	135
Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., Cwalina B., <i>Biodegradacja substancji tłuszczowych z gruntów – adaptacja wyizolowanej mikroflory</i>	145
Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Sudół T., <i>Biodegradacja substancji tłuszczowych z gruntów – izolowanie mikroorganizmów biodegradujących substancje tłuszczowe</i>	151
Chmielowski J., Pytlak M., Woźnica A., <i>Akumulacja uranu przez bakterie o wzmoczonej aktywności fosfatazowej</i>	157
Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., <i>Modyfikowane odpadowe pyły cementowe – napelniacze mieszanek gumowych</i>	169

Gruszczyński D., Wodziński P., <i>Wilgotność i tarcie w materiałach ziarnistych a proces przesiewania</i>	183
Górecki H., Hoffmann J., Milewska A., Skowron M., <i>Zastosowanie minerałów ilastych do otrzymywania ekologicznych nawozów zawieszinowych</i>	199
Gurdzińska E., Jarosiński A., Kowalski Z., Natanek W., <i>Zastosowanie błota pochromowego w roli wypełniacza mas bitumicznych</i>	209

Antoni RIESENKAMPF* , Wanda RIESENKAMPF*

STRATEGIA SUROWCOWA W KRAJOWYM PRZEMYSLE CYNKOWYM

Jakkolwiek światowy przemysł cynkowy przeżywa obecnie trudności ekonomiczne, to jednak cynk pozostanie jednym z podstawowych metali doby współczesnej i należy oczekiwać, że po przetrwaniu najtrudniejszego okresu sytuacja ulegnie poprawie. Z uwagi na ograniczoną wystarczalność zasobów rud siarczkowych, szacowaną w skali światowej na okres 20–40 lat, utrzymanie produkcji tego metalu będzie wymagało stopniowego zagospodarowania surowców gorszej jakości, jak rudy niesiarczkowe i odpady przemysłowe. Ustalając strategię polskiego przemysłu cynkowego na tle sytuacji światowej, należy rozważyć następujące przesłanki: 1 – celowość utrzymania i rozwoju hydrometalurgii cynku jako metody wiodącej, zarówno wyczerpujących się zasobów krajowych rud siarczkowych, jak i stopniowego importu koncentratów siarczkowych, przy pełnej przebudowie ługowni i elektrolizy cynku w ZGH *Bolesław*; 2 – konieczność opracowania metod odzyskiwania cynku z odpadów przemysłu cynkowego i innych gałęzi przemysłu; 3 – konieczność skoordynowania strategii przemysłu cynkowego ze strategią całej gospodarki krajowej przy uwzględnieniu zagadnień ekologicznych i uwarunkowań społecznych.

WPROWADZENIE

Cynk jest jednym z podstawowych metali doby współczesnej. Powszechne zastosowanie, zwłaszcza w postaci powłok antykorozyjnych oraz stopów, wyznacza wysoką pozycję cynku w światowym zużyciu metali, gdzie ustępuje on tylko żelazu, aluminium i miedzi.

Światowy przemysł cynkowy przeżywa obecnie trudności ekonomiczne, spowodowane głównie wzmożoną podażą z krajów byłego bloku komunistycznego, połączone z recesją gospodarczą także w krajach wysoko uprzemysłowionych. Począwszy od 1989/1990 r. następował stopniowy spadek cen tego metalu (tab. 1) oraz gromadzenie zapasów na giełdach (tab. 2), jednak zużycie obniżało się tylko nieznacznie (tab. 3), a najnowsze prognozy rynkowe zaczynają wykazywać ostrożny optymizm (Metall., 1993, 1994). W tej sytuacji zarysowuje się potrzeba rozważenia sytuacji surowcowej tej gałęzi przemysłu w naszym kraju z uwzględnieniem jej perspektyw rozwojowych.

*Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego, PAN, 30-059 Kraków, Reymonta 25.

Tabela 1. Ceny cynku (Metall. 1993, 1994)

Rok	Okres	\$/t
1988		1241
1989		1713
1990	średnia roczna	1519
1991		1118
1992		1154
1993		29 września. Minimum
1993	średnia roczna	1061
1994	28 lutego	950,5
	28 marca	949
	25 kwietnia	915
	20 maja	958,5

Tabela 2. Zapasy cynku na londyńskiej giełdzie metali (Metall. 1993, 1994)

Okres	Tys. t
Koniec 1992	458
Środek kwietnia 1993	614
Koniec listopada 1993	865
Początek stycznia 1994	906
Koniec stycznia 1994	998

Tabela 3. Światowa produkcja i zużycie cynku (Metall. 1993, 1994)

Rok	Tys. t cynku		
	kopalnictwo	produkcja metalu	zużycie
1990	7309	7061	6965
1991	7529	7179	6935
1992	7410	7106	6821

Światowa produkcja cynku opiera się prawie w 90% na zasobach rud siarczkowych; wystarczalność siarczkowych rud tego metalu jest szacowana na okres 20–40 lat. Dalsze utrzymywanie produkcji będzie wymagało zagospodarowania złóż rud gorszej jakości, jak też cynkonośnych odpadów przemysłowych, które w tym celu są wykorzystywane, jak dotychczas, w niewielkim tylko stopniu. W literaturze można już znaleźć opracowania rozpoznawcze, poświęcone powyższym zagadnieniom (Buttinelli et al. 1990; Paduch et al. 1993; Riesenkauf et al. 1993; Shuzhi 1992).

Polski przemysł cynkowy jest oparty na Śląsko-Krakowskich złożach rud cynku i ołowiu wytwarza się obecnie około 140 000 t cynku rocznie, w tym około 60% metodą hydrometalurgiczną w Zakładach Górniczo-Hutniczych *Bolesław* i w Hucie Metali Nieżelaznych *Szopienice*, resztę na drodze ogniowej. Zasoby przemysłowe wynosiły z końcem 1992 r. (Państwowy Instytut Geologiczny 1993) 56,87 mln ton rudy o zawartości 2,35 mln t cynku i 0,96 mln t ołowiu, co przy utrzymaniu obecnego poziomu wydobycia i niewielkiego eksportu wystarczy na okres nie przekraczający pierwszej dekady XXI w. Aktualna prognoza geologiczna nie wskazuje na możliwość powiększenia krajowej bazy surowcowej, a perspektywy zagospodarowania złoża *Zawiercie* są nikłe (Vrabetz i Ślusarek 1993). Również możliwości wykorzystania stref utlenienia złóż rud krajowych (tak zwanych galmanów) są wątpliwe. Zarysowuje się zatem konieczność przeanalizowania celowości utrzymywania produkcji cynku z siarczkowych koncentratów importowanych.

Ponieważ hydrometalurgiczny sposób wytwarzania cynku jest bardziej korzystny od metod ogniowych, których udział w produkcji światowej spadł już poniżej 20%, perspektywę importu koncentratów należałoby połączyć z kontynuacją i rozwinięciem istniejących w Polsce technologii hydrometalurgicznych. Technologie te obejmują wstępny etap ogniowy – prażenie utleniające koncentratów oraz właściwy etap hydrometalurgiczny: ługowanie blendy prażonej kwasem siarkowym, oczyszczanie (mechaniczne i chemiczne) roztworu siarczanu cynkowego, elektrolityczne wydzielanie cynku i zawrót kwaśnego elektrolitu do procesu ługowania (Riesenkampf 1994). Stosowane w kraju stężenia roztworów i parametry elektrolizy odpowiadają tzw. metodzie standardowej, używanej powszechnie przez przemysł światowy w postaci wariantów, różniących się rozwiązaniami szczegółowymi. Te ostatnie zależą głównie od domieszek, towarzyszących siarczki cynku. Stopniowe uzupełnianie wsadu ługowni koncentratami importowanymi, o jakości zbliżonej do jakości koncentratów krajowych, nie powinno pociągnąć za sobą znaczących zmian technologii. Docelowo należy się jednak liczyć z koniecznością gruntownej modernizacji oddziałów ługowni i elektrolizy, a zwłaszcza z poważniejszymi zmianami w schemacie ługowni, gdyż koncentraty importowane będą się zapewne różniły od krajowych wyższą zawartością żelaza i, być może, metali bardziej szlachetnych od cynku, a także niższą domieszką magnezu. Preferowaną metodą usuwania żelaza jest obecnie wytrącanie tego pierwiastka w postaci Fe_2O_3 ; metody odzyskiwania cennych metali są znane i mogą być wykorzystane w zależności od składu koncentratów. Wobec złego stanu technicznego ługowni i elektrolizy w obu zakładach krajowych, wydaje się celowe dokonanie gruntownej przebudowy tych oddziałów już tylko w ZGH *Bolesław*. Wstrzymanie tej gałęzi produkcji w HMN *Szopienice*, gdzie elektroliza cynku stała się kłopotliwym obciążeniem, nie powinno się odbić ujemnie na kondycji Zakładu.

W podejmowaniu decyzji dotyczących restrukturyzacji krajowego przemysłu cynkowego dużą pomoc będzie można znaleźć w doświadczeniu krajowej kadry naukowej i technicznej. Od kadry tej należy również oczekiwać rozpoznania stanu

ilościowego i jakościowego krajowych odpadów cynkonośnych oraz opracowania metod odzyskiwania tego metalu z wytworzeniem nowych odpadów, nieszkodliwych dla środowiska naturalnego, bądź nadających się do zagospodarowania. Jest to zadanie trudne, odpady z przeróbki mechanicznej rud cynku i ołowiu są bowiem ubogie i zawierają cynk zarówno w postaci siarczkowej, jak też utlenionej, a cynk, obecny w materiałach odpadowych pochodzących z przeróbki ogniowej, występuje głównie jako żelazyn, trudno rozpuszczalny w kwasach (Riesenkampf et al. 1993)

Strategia przemysłu cynkowego powinna być skoordynowana ze strategią całej gospodarki krajowej, z uwzględnieniem zagadnień ekonomicznych, ochrony środowiska i uwarunkowań społecznych (Riesenkampf 1994). Państwo powinno przy tym pełnić rolę wiodąco-stymulującą, stosując odpowiednie bodźce ekonomiczne i pozostawiając zakładom jak największą swobodę (Barlett 1993). W krajach wysoko uprzemysłowionych, gdzie zakłady cynkowe stanowią własność prywatną, rządy prowadzą od lat tego rodzaju politykę przemysłową (Van Niekerk i Begley 1991).

LITERATURA

- BARLETT G.S. (1993), *Survival strategies for the metallurgical industry*, J.S.Afr. Inst. Min. Metall., 23, 31–33.
- BUTTINELLI D., LUPI C., BEŁTOWSKA-LEHMAN E., RIESENKAMPF A. (1990), *Recovery of zinc from zinc tankhouse bleed liquors by a SX/EW process*, Proc. Int. Conf. on Extractive Metallurgy, Institution of Mining and Metallurgy, London, 1003–1015.
- Metall., 1993, 47; 1994, 48, nr 1–6.
- PADUCH J., ZIĘBA-GLIŃSKA M., KRZTOŃ H. (1993), *Charakterystyka pyłów emitowanych w polskich stalowniach elektrycznych*, Hutnik, 60, 152–157.
- Państwowy Instytut Geologiczny (1993), *Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce*, Warszawa.
- RIESENKAMPF W. (1994), *Perspektywy rozwoju hydrometalurgii cynku w Polsce*, Rudy Metale, 39, 87–95.
- RIESENKAMPF W., GUŚPIEL J., OZGA P. (1993), *Wykorzystanie badań z zakresu hydrometalurgii i mineralogii stosowanej w rozwiązywaniu problemów przemysłu cynkowego*, Rudy Metale, 38, 281–285.
- SHUZH D. (1992), *The practice of a new process for direct acid leaching of siliceous zinc ore*, Proc. of the second ICHM, Changsha, China, 1, 403–408.
- VAN NIEKERK C.J., BEGLEY C.C. (1991), *Zinc in South Africa*, J.S. Afr. Inst. Min. Metall., 91, 233–248.
- VRABETZ E., ŚLUSAREK M. (1993), *Proekologiczna technologia wzbogacania rudy Zn-Pb ze złoża Zawiercie*, Rudy Metale, 1993, 38, 151–155.

Riesenkampf A., Riesenkampf W., (1994), Raw materials strategy for domestic zinc industry, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 7–11 (Polish text)

Even though the world zinc industry has been experiencing economic difficulties, zinc still belongs to the principal metals. Considering the limited world resources of the zinc sulphide ores (estimated to last for 20–40 years) maintaining the production of this metal will require a gradual utilization of low grade raw materials, such as non-sulphide ores or industrial wastes. When discussing the strategy of the Polish zinc industry against the background of the global situation the following aspects should be taken into consideration: 1 – justification of maintaining and developing hydrometallurgy of zinc as the leading technology taking into account the diminishing resources of the domestic sulphide ores and the gradually increasing import of sulphide concentrates accompanied by complete reconstruction of the leaching and electrolysis facilities at the *Bolesław* Plant; 2 – necessity of developing methods for recovering zinc from waste materials; 3 – necessity of coordination of the strategic management of the zinc industry with development of the entire economy of the country giving consideration to the ecological and social problems.

P. BALAŽ*, Z. BASTL** and V. VIGDERGAUZ***

INVESTIGATION OF THE SURFACE PHENOMENA IN MECHANICALLY ACTIVATED TETRAHEDRITE BY CYCLIC VOLTAMMETRY AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

The properties of mineral tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ after mechanical activation in air were studied by the methods of cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy. The mechanical activation leads to generation of paramagnetic Cu^{2+} ions in comparison with non-activated tetrahedrite where in the surface only Cu^{1+} ions were detected. During activation enrichment of tetrahedrite surface with antimony was observed.

INTRODUCTION

The mechanical activation by intensive grinding is one of the methods that enable intentional generation of defects in solids and thus provide a control over their reactivity in subsequent processes, e.g., in leaching (Avvakumov 1986; Bol-dyrev 1987; Tkáčova 1989). Complex changes influencing the surface and bulk properties take place in the course of mechanical activation of sulphides.

The methods of X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry are frequently used for studying the surface composition and activity of sulphide minerals [Brion 1980; Buckley and Woods 1984; Buckley and Walker 1988–89; Buckley et al. 1989]. X-ray photoelectron spectroscopy is sensitive to chemical environment of atoms and for this reason it is particularly appropriate for investigating the mechanically disordered surface of sulphides in which different oxidation products are formed by the effect of intensive grinding in air (Balaž and Ebert 1991; Balaž et al. 1991; Balaž et al. 1992). On the other hand, the application of cyclic voltammetry enables us to obtain information about the leaching behaviour of sulphides in following hydrometallurgical processes.

*Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, 043 53 Kosice, Slovakia.

**J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 182 23 Prague, Czech Republic.

***Institute for Comprehensive Development of Mineral Resources of the Russian Academy of Sciences, 111 020 Moscow, Russia.

The aim of this work was to study the surface phenomena which take place during mechanical activation of tetrahedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) in order to find changes in distribution of copper and antimony in surface layers of the mineral.

EXPERIMENTAL

Material. The investigations were carried out with the mineral tetrahedrite of general formula $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Rudeany deposit, Slovakia) with the following composition: 33.40% Cu, 4.42% Fe, 30.74% S, 2.10% As, 5.02% Hg, 0.80% Zn, 20.24% Sb, 2.83% SiO_2 , 0.43% insoluble rest. X-ray diffraction examination showed that the sample contained small amounts of pyrite and quartz besides tetrahedrite.

Mechanical activation. It was performed by intensive grinding in a planetary mill Pulverisette 4 (Fritsch, Germany) under the conditions: loading of the mill – 25 balls of 10 mm in diameter and 5 balls of 25 mm in diameter, relative acceleration – $b/g=10.3$, material of grinding balls and vial – tungsten carbide, dry grinding (air) 0–30 min.

Physico-chemical characteristics. The specific surface area (S_G) was calculated statistically from the particle distribution data measured on a sedimentation balance (Sartorius, Germany).

The cyclic voltammograms were recorded in three-electrode system. Besides the working mineral electrode, the auxiliary Pt-electrode as well as a reference AgCl-electrode were used. The working disc electrode was made of pyrographite (diameter of 3 mm) on which powdered tetrahedrite was deposited by means of a binder. The 3% suspension of fluoroplast in water was used as a binder. The conditions of measurements were: working solution – 0.1 N H_2SO_4 (pH 1.3), atmosphere – He, temperature – 25 °C, scan rate – 20 mVs^{-1} . The measurements were carried out on a potentiostat PI-50 equipped with a programmer PR-8 (Izmerite, Gomel, Ukraine), the current sensitivity being 1 $\mu\text{A cm}^2$. An X-Y recorder was used for recording of cyclic voltammograms.

The X-ray photoelectron spectroscopic measurements were performed on an instrument ESCA 3 MKII (VG Scientific, Great Britain) in 10^{-6} Pa vacuum. The electrons were excited by the AlK emission ($h = 1486.6$ eV). The transmission energy of electron analyzer was 20 eV and the width of entrance slit of the analyzer was 4 mm.

RESULTS AND DISCUSSION

The investigations of the surface changes in mechanically activated tetrahedrite are illustrated by cyclic voltammograms in Fig. 1 and by X-ray photoelectron spectra in Figs. 2 and 3.

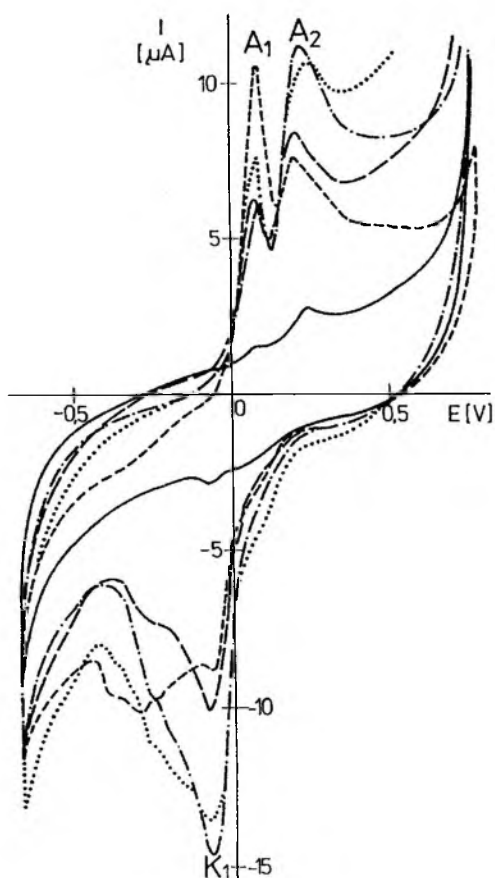


Fig. 1. Cyclic voltammograms of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, the third scan. Time of mechanical activation: (.....) 0 min, (—) 10 min, (— · —) 15 min, (— — —) 20 min, (— —) 30 min

The cyclic voltammograms are shaped by the sum of effects in anodic (A1, A2) and cathodic (K1) region. These effects are much more significant in the case of mechanically activated samples. The magnitude of anodic effect A1 increases up to the time of mechanical activation equal to 10 min ($t_G = 10$ min). At this time the specific surface area S_G reaches the maximum value of $0.28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The corresponding value of voltage E for the sample activated for 10 minutes is near to the thermodynamic potential of copper oxidation to the Cu^{+2} form. At higher times of mechanical activation effect A1 decreases in coherence with specific surface area decrease as a consequence of generation of agglomerates (Balaž et al. 1994). Simultaneously, both anodic effect A2 as well as coupled cathodic effect K1 increase. The position of effect A2 corresponds to antimony which we have registered on the cyclic voltammogram of antimonite Sb_2S_3 at equal potential under equal experimental conditions. We assume that the electrochemical activity of copper is screened by greater activity of antimony at higher values of potential. These data

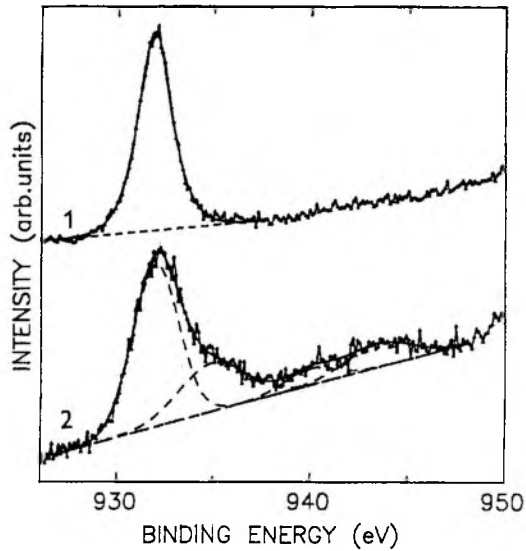


Fig. 2. The Cu 2p_{3/2} photoelectron spectra of Cu₁₂Sb₄S₁₃. Time of mechanical activation: 1 – 0 min, 2 – 30 min

can be supported by differences in copper and antimony leaching from the same tetrahedrite registered in our previous work (Havlik 1994).

In order to clear up the distribution of both elements in the surface of tetrahedrite, we applied the method of X-ray photoelectron spectroscopy. The Cu 2p_{2/3}

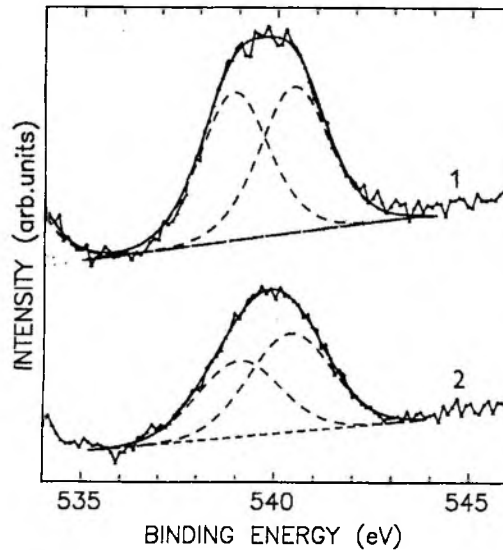


Fig. 3. The Sb 3d_{3/2} photoelectron spectra of Cu₁₂Sb₄S₁₃. Time of mechanical activation: 1 – 0 min, 2 – 30 min

and Sb 3d_{3/2} spectra of tetrahedrite are presented in Figs. 2 and 3. In the case of copper, the surface of the reference (i.e. non-activated) sample (Fig. 2, line 1) contains practically only Cu¹⁺. The mechanical activation leads, among others, to generation of the paramagnetic Cu²⁺ the presence of which is indicated by appearance of a satellite structure (Fig. 2, line 2 at binding energy exceeding 940 eV). The 3d_{3/2} antimony spectrum presented in Fig. 3 is a composition of two overlapping peaks. The lower binding energy peak corresponds to Sb in tetrahedrite while that for higher binding energy belongs to antimony oxide and/or antimony sulphate. The more intensive 3d_{5/2} antimony line cannot be used for identification of the antimony valence states because it overlaps the oxygen line. The intensity of the antimony peak with higher value of the binding energy is higher for mechanically activated sample (Fig. 3, line 2). In agreement with our results obtained by measuring the infrared spectra of mechanically activated sulphides (Balaž 1993) as well as with literature data (Nyquist 1971) we can deduce that the formation of oxide (Sb₂O₃ or Sb₄O₆) is more likely than that of sulphate.

The ratios of the atomic concentrations of copper and antimony were calculated with 10% error for quantitative determination of the distribution of both elements on the surface. The ratio Cu/Sb was equal to 1/0.66 for non-activated sample and to 1/1.34 for a sample mechanically activated for 30 min. The enrichment of the surface of mechanically activated tetrahedrite with antimony confirms the qualitative results obtained by the method of cyclic voltammetry.

The possibility of modifying the surface copper and antimony distribution by mechanical activation is a contribution for selective leaching of valuable metals from tetrahedrite. Our first results were published last year (Balaž and Braincin 1994; Balaž et al. 1994).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported in part (P.B.) by Slovak Grant Agency for Science (grant No. 2/1368/94).

REFERENCES

- AVVAKUMOV E.G. (1986), *Mechanical Methods of Chemical Processes: Activation*, Nauka, Novosibirsk.
- BALAŽ P., EBERT I. (1991), *Hydrometallurgy*, 27, 141–150.
- BALAŽ P., SPALDON F., LUPTAKOVA A., PAHOLIC G., BASTL Z., HAVLIK T., SKROBIAN M., BRIANCIN J. (1991), *Int. J. Min. Proc.* 32, 133–146.
- BALAŽ P., BASTL Z., BRIANCIN J., EBERT I., LIPKA J. (1992), *J. Mat. Sci.*, 27, 653–657.
- BALAŽ P., BRIANCIN J. (1994), *Fizykochem. Probl. Mineral.* 28, 91–97.
- BALAŽ P. (1993), *Trans. Tech. University Kosice*, 3, 249–255.
- BALAŽ P., KAMMEL R., ACHIMOVICOVA M. (1994), *Metall.*, 48, 217–220.
- BOLDYREV V.V. (1987), *Reactivity of solids*, 4, 181–193.
- BRION D. (1980), *Appl. Surf. Sci.*, 5, 133–152.

- BUCKLEY A.N., WOODS R. (1984), *Appl. Surf. Sci.*, 17, 401–414.
BUCKLEY A.N., WALKER G.W. (1988-89), *Appl. Surf. Sci.*, 35, 227–240.
BUCKLEY A.N., WONTERLOOD H.L., WOODS R. (1989), *Hydrometallurgy*, 22, 39–56.
HAVLIK T., SKROBIAN M., BALAŽ P. (1994), *Erzmetall* 47, 112–119.
NYQUIST R.A., KAGEL R. O. (1971), *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, New York, Academic Press.
TKÁČOVA K. (1989), *Mechanical Activation of Minerals*, Amsterdam, Elsevier.

Balaž P., Bastl Z., Vigdergauz V., (1995), Badania zjawisk powierzchniowych na mechanicznie aktywowanym tetraedrycie za pomocą voltamperometrii cyklicznej i fotoelektronowej spektroskopii rentgenowskiej, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 28, 13–18, (English text)

Za pomocą voltamperometrii cyklicznej i fotoelektronowej spektroskopii rentgenowskiej badano właściwości powierzchniowe tetraedrytu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) aktywowanego mechanicznie w powietrzu. Stwierdzono, że mechaniczna aktywacja prowadzi do powstawania paramagnetycznych jonów Cu^{+2} w porównaniu do nieaktywowanego tetraedrytu, na powierzchni którego powstają jedynie jony Cu^{+1} . Zaobserwowano również wzbogacanie się powierzchni tetraedrytu w antymon.

Ümit ATALAY *, Gülhan ÖZBAYOĞLU*

BENEFICIATION OF BEYLIKAHIR COMPLEX RARE EARTH DEPOSIT OF TURKEY

This study was devoted to the evaluation of the valuable mineral constituents of Beylikahir complex ore deposit which contains fluorspar, barite and bastnaesite. The mineralogical, chemical and screen analyses showed that fluorspar concentrated above 210 micron size while barite content increased below that size. The bastnaesite mineral occurred either as cement material between the fluorspar and barite particles or was finely distributed within these minerals.

The application of gravity separation method alone by using shaking table produced fluorspar and barite concentrates assaying 72% CaF_2 and 80.95% BaSO_4 with recoveries of 84.68% and 60.14% respectively. Preliminary concentrations of rare earth elements (REE) were done by attrition scrubbing and desliming by cyclones. The preconcentrate obtained from cyclone overflow was upgraded by Mozley Multi-Gravity separator.

A REE concentrate was produced with 29.30% REE grade and 47.87% recovery. Three different metallurgical routes were followed for the extraction of REE from preconcentrate. Leach recoveries in the range of 75–80% were achieved.

INTRODUCTION

The International Union of Pure and Applied Chemistry defines the Rare Earth Elements (REE) as the lanthanides from lanthanum to lutetium ($z = 71$) together with yttrium ($z = 39$) and scandium ($z = 21$). Promethium ($z = 61$), a product of fission reaction, is not found in nature (Ohmer 1978). Rare earths do not occur in nature in the elemental state and except for scandium they do not occur in mineral as individual rare earth compounds. They are widely distributed in low concentrations throughout the Earth's crust. Although the rare earth elements are essential constituents of more than 100 minerals, only a few are of economic value. At the present time, the major minerals which make up most of the sources of Rare Earth Oxides (REO) world production are monazite, bastnaesite, euxenite and xenotime. Monazite is present in the beach sands around the coastal belt of India, Brazil, Australia, South Africa and USA. Baotou deposits in China, Dong Pao deposits in Vietnam and the Mountain Pass deposits in California are three of the largest

*Mining Engineering Department, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey.

deposits of bastnaesite. The main use of rare earth element is as catalyst in petroleum cracking operations (Vijayan et al. 1989). However, specific rare earth elements are rapidly gaining importance as ingredients in many applications.

Flotation is a standard method for recovering REO from finely grained igneous and hydrothermal deposits (Gerdel and Smith 1989; Morrice and Wong 1982; Fuerstenau and Pradip 1989) while physical methods such as gravity and magnetic/electrostatic separations are currently employed for the treatment of REO containing coarse beach sand and placer deposits (Aplan 1989; Dayton 1958).

BEYLIKAHIR COMPLEX RARE EARTH DEPOSIT OF TURKEY

Mineralogy of Ore

Beylikahir complex rare earth deposit is located in Middle-West of Turkey. Fluorspar, barite and bastnaesite are the main ore minerals. Bastnaesite is present in Beylikahir deposit either as cement material between the fluorspar and barite particles or it is intimately associated with these minerals (Çiftçi and Kumru 1985).

Table 1. Chemical analysis of sample (Akkurt et al. 1993)

Element or component	Weight %	Element or component	Weight %
Ce	% 3.00	Fe ₂ O ₃	% 3.00
La	% 2.70	ThO ₂	% 0.02
Nd	% 0.55	SrO	% 0.60
Pr	% 0.18	MnO	% 0.54
Sm	220 ppm	P ₂ O ₅	% 1.00
Gd	120 ppm	CO ₂	% 1.16
Eu	60 ppm	S	% 3.60
Tb	< 25 ppm	Pb	% 0.071
Dy	60 ppm	Sc	% 0.004
Ho	20 ppm	Ag	% 0.003
Er	40 ppm	Ti	% 0.07
Tm	< 10 ppm	V	% 0.02
Yb	25 ppm	Mg	% 0.20
Lu	< 10 ppm		
Y	300 ppm	calculated rare earth elements	: 6.5 %
CaCO ₃	% 2.80	calculated rare earth oxides	: 7.9 %
SiO ₂	% 1.30	calculated bastnaesite	: 10.2 %
CaF ₂	% 52.47		
BaSO ₄	% 25.40		
Al ₂ O ₃	% 4.00		

Table 2. Distribution of barite, fluorspar and major rare earth elements (Özbaş,Hiçyılmaz 1994)

Size fraction (micron)	Weight %	Barite		Fluospar		Cerium		Lanthanum	
		BaSO ₄ %	Dist, %	CaF ₂ %	Dist, %	Ce%	Dist, %	La%	Dist, %
-1700 +600	28.76	17.78	18.77	68.20	37.37	1.70	14.89	1.40	14.14
-600 +200	22.36	23.59	19.36	61.60	26.07	1.60	10.94	1.50	12.01
-200 +75	19.63	41.72	30.09	38.10	14.26	2.90	17.33	2.80	19.43
-75 +38	10.07	50.09	18.52	32.00	6.14	3.60	19.45	3.50	12.37
-38	19.18	18.83	13.26	44.20	16.16	6.40	37.39	6.20	42.05
Total	100.00	27.22	100.00	52.47	100.00	3.29	100.00	2.83	100.00

Table 1 shows (Akkurt et al. 1993) the chemical analysis of sample and Table 2 (Özbayoğlu et al. 1993; Özbaş and Hiçyılmaz 1994) shows the distribution of barite, fluorspar and rare earth elements (cerium-lanthanum) in different size fractions.

Processing of Ore

The work presented in this paper was drawn from a comprehensive investigation of Beylikahir ore deposit (Özbayoğlu et al. 1993). The overall aim was to evaluate the potential reserve for the recovery of all valuable minerals namely barite, fluorspar and bastnaesite. Whilst the work presented here is focused on the recovery of REE, parallel investigations were undertaken to optimise the barite and fluorspar recovery. The application of shaking table produced fluorspar and barite concentrates assaying 72% CaF₂ and 80.95% BaSO₄ with recoveries of 84.68% and 60.14% respectively. The flowsheet is given in Figure 1.

Recovery of REE

As can be seen in Table 2, REE was concentrated in the -38 micron size fraction. The sub-sieve analysis showed that the sizes of bastnaesite grains were generally below 5 microns. Classical concentration methods are not applicable alone for production of marketable bastnaesite concentrate. Attrition scrubbing of original ore and desliming by cyclone seems to be a promising method capable of concentrating the bastnaesite. Therefore crushed ore (-1.65 mm) was subjected to attrition scrubbing for 1 hour at a solid concentration of 50% by weight. After dilution, the pulp was classified by a hydrocyclone. The overflow was collected as preconcentrate. Table 3 shows the results of attrition scrubbing and cycloning tests.

Recently developed multi-gravity separator (MGS) was used to increase the REE's grade of the cyclone overflow. MGS consists basically of a slightly tapered open ended drum that rotates in a clockwise direction and is shaken sinusoidally in an axial direction (Mozley 1991). Inside the drum is a scraper assembly which

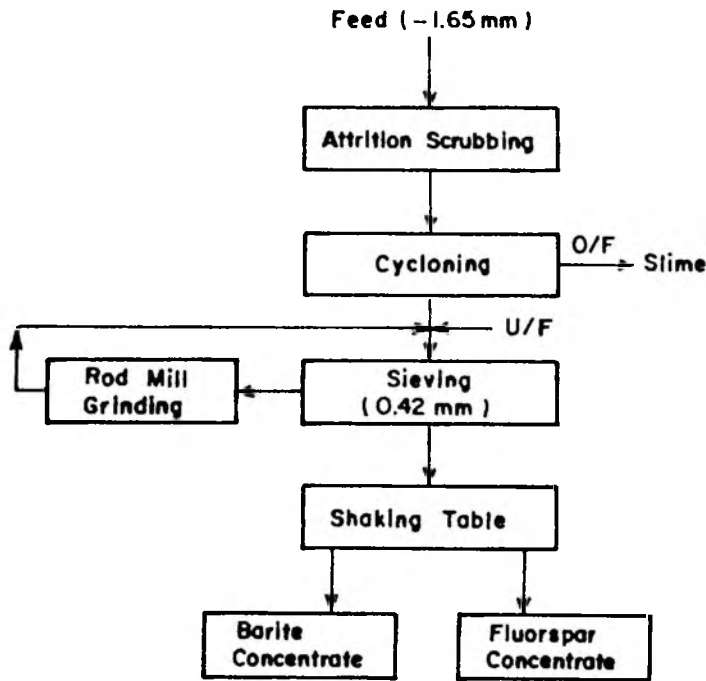


Fig. 1. Proposed flowsheet for the recovery of barite and fluorspar

rotates in the same direction but at a slightly faster speed. Feed slurry is introduced continuously midway onto the internal surface of the drum via an accelerator ring launder. Wash water is added via a similar launder positioned near the open end of the drum. As a result of the high centrifugal forces and the added shearing effect of the shake the dense particles migrate through the slurry film to form a semisolid layer against the wall of the drum. This dense layer is conveyed by the scrapers towards open end of the drum where it discharges into the concentrate launder. The less dense minerals are carried by the flow of washwater downstream to the rear of the drum to discharge via slots into the tailings launder (Figure 2). Washwater flowrate, shake amplitude, shake frequency, tilt angle, drum rotational speed are

Table 3. Results of attrition-scrubbing and cycloning test

Product	Weight, %	Grade, %		Recovery, %	
		Ce	La	Ce	La
Cyclone overflow	26.82	9.25	9.20	73.40	87.18
Cyclone underflow	73.18	1.22	0.50	26.60	12.82
Feed	100.00	3.38	2.83	100.00	100.00

critical variables which are effective on the concentrate grade and recovery. The success of concentration with MGS depends on the selection of suitable parameters. The optimization of these parameters necessitates too many tests. The total number of experiments required can be reduced by employing factorially designed series by the use of the Yates technique (Özbayoğlu et al. 1985; Hoover 1979). These test series provide an indication of optimum parameters. The first step involved in this technique is selection of reasonable levels for parameters which require some preliminary tests. In the light of preliminary tests the rotational drum speed, and tilt angle were kept constant, at 240 rpm and 8° respectively. Shake frequency, shake amplitude and washwater flowrate were chosen as the major variables to be considered. The Yates technique for 2^3 experiments (3 being the number of parameters) was used for statistical design and analysis of the test results. Table 4 shows the experimental conditions and the grade and recovery responses for each experiment. The experimental conditions were arranged in the so-called Yates order.

Table 5 and Table 6 combines the Yates technique with ANOVA (analysis of variance) to simplify the decision on the significance of parameters being investigated. The procedure for preparing the table is as follows:

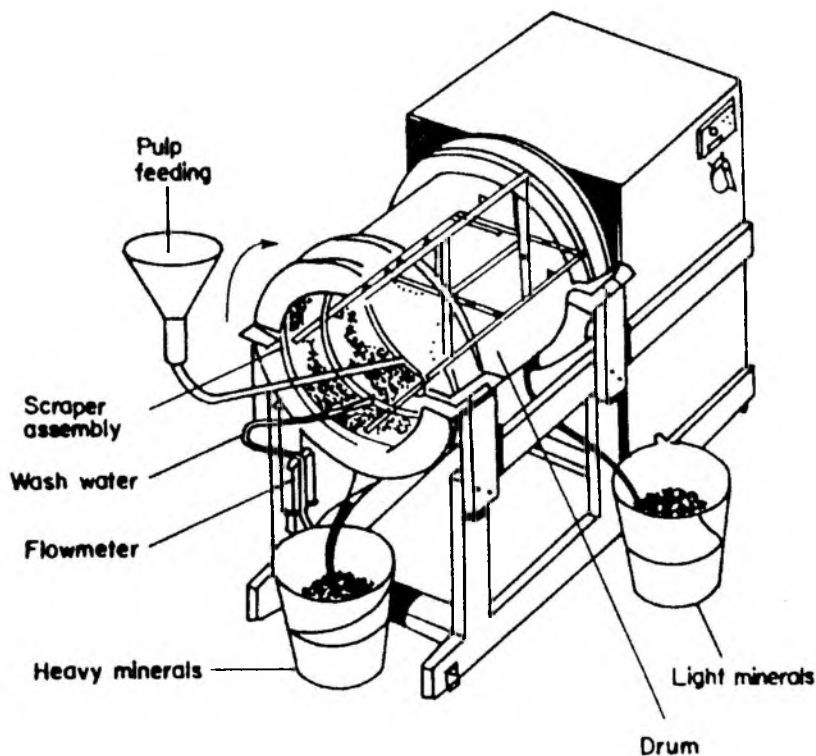


Fig. 2. Multi-gravity separator

Table 4. Experimental conditions and responses

Test No	Code	Shake frequency (cycle/min)	Wash water flow (dm ³ /min)	Shake amplitude (mm)	Grade Ce, %	Recovery %
1	(1)	4	4	10	12.11	83.01
2	a	5.6	4	10	12.88	71.02
3	b	4	8	10	12.18	79.69
4	ab	5.6	8	10	12.50	77.59
5	c	4	4	20	13.11	72.69
6	ac	5.6	4	20	12.54	77.27
7	bc	4	8	20	12.52	76.87
8	abc	5.6	8	20	12.54	76.87

- i. In the column (3), the upper half is obtained by adding successive pairs responses, and the lower half is obtained by subtracting successive pairs. Columns (4) and (5) are calculated in the same way as mentioned above.
- ii. Tests are repeated 3 times at center points to estimate the error associated with the determination of an individual response, which is required for the test statistical significance.
- iii. ANOVA procedure is applied.
- iv. Table value of F (1,2) for $\alpha = 0.05$ is compared with the calculated F value.

Table 5 and 6 indicated that the selected parameters have no significant role on the grade and recovery responses of the concentration process. As it is seen in Table 4, the concentrates grades and recoveries were almost the same within the given operating conditions. In order to increase the grade of the product, the rougher concentrate was cleaned in MGS and finally a concentrate with an average grade of 29.30% REE (35.50% REO) and recovery of 47.87% with respect to original feed was achieved. Table 7 shows the contents of major REE in the cleaned concentrate.

Hydrometallurgical Extraction of Rare-Earth Elements

Besides beneficiation studies, hydrometallurgical recovery of REE was investigated. Three different routes were followed for the extraction of REE from the preconcentrate (Akkurt et al. 1993)

- i. Leaching of the preconcentrate in acid solutions by using H₂SO₄, HCl and HNO₃.
- ii. Curing of the preconcentrate with H₂SO₄ and then water leaching.
- iii. Curing of the preconcentrate with H₂SO₄, roasting of the mixture in a muffle furnace at temperatures around 200 °C and subsequent leaching of the roasted product with water.

Table 5. Yates technique combined with ANOVA for recovery response

Yates order (1)	Recovery Ce, % (2)	Column (3)	Column (4)	Column effects total (5)	(5) ² /2 ³ (6)	Degree of freedom (7)	F Calculated (6) / (7) Se ² (8)	F Table (1,2, 0.05)	Decision
1	83.01	154.03	311.31	615.01	–	–	–	–	not significant
a	71.02	157.28	303.7	–9.51	11.31	1	3.47	18.51	not significant
b	79.69	149.96	–14.09	7.03	6.18	1	1.89	18.51	not significant
ab	77.59	153.74	4.58	5.31	3.52	1	1.07	18.51	not significant
c	72.69	–11.99	3.25	–7.61	7.23	1	2.22	18.51	not significant
ac	77.27	–2.10	3.78	18.67	43.57	1	13.36	18.51	not significant
bc	76.87	4.58	9.89	0.53	0.05	1	0.02	18.51	not significant
abc	76.87	0.00	–4.58	–14.47	26.17	1	8.03	18.51	not significant
Column total		605.5	617.84	614.96	Center points responses 1) 78.58 % 2) 75.52 % 3) 75.31%				
Alternative total		308.92	307.48	0.0	Frequency (a) : 4.8 cycle/min Average recovery 76.47 % Wash water flow (b) : 6 liter/min				
					$Se^2 = \sum_{i=1}^3 \frac{(R_i - R_{average})^2}{2}$				
					Amplitude (c) : 15 mm Se ² = 3.26				

Table 6. Yates technique combined with ANOVA for grade response

Yates order (1)	Grade Ce, % (2)	Column (3)	Column (4)	Column effects total (5)	$(5)^2/2^3$ (6)	Degree of freedom (7)	F Calculated (6) / (7) Se ² (8)	F Table (1,2, 0.05)	Decision
l	12.11	24.99	49.67	100.38	–	–	–	–	not significant
a	12.88	24.68	50.71	0.54	11.31	1	1.89	18.51	not significant
b	12.18	25.65	1.09	–0.90	6.18	1	5.31	18.51	not significant
ab	12.50	25.06	–0.55	0.14	3.52	1	0.10	18.51	not significant
c	13.11	0.77	–0.31	1.04	7.23	1	7.10	18.51	not significant
ac	12.54	0.32	–0.59	–1.64	43.57	1	17.68	18.51	not significant
bc	12.52	–0.57	–0.45	–0.28	0.05	1	0.52	18.51	not significant
abc	12.54	0.02	0.59	1.04	26.17	1	7.36	18.51	not significant
Column total		100.92	100.16	100.32	Center points responses 1) 12.20 % 2) 12.47 % 3) 12.38%				
Alternative total		50.08	50.16	0.08	Frequency (a) : 4.8 cycle/min Average "Ce" grade 12.35 % Wash water flow (b) : 6 liter/min				
					$Se^2 = \sum_{i=1}^{i=3} \frac{(grade_i - grade_{average})^2}{2}$				
					Amplitude (c) : 15 mm Se ² = 0.019				

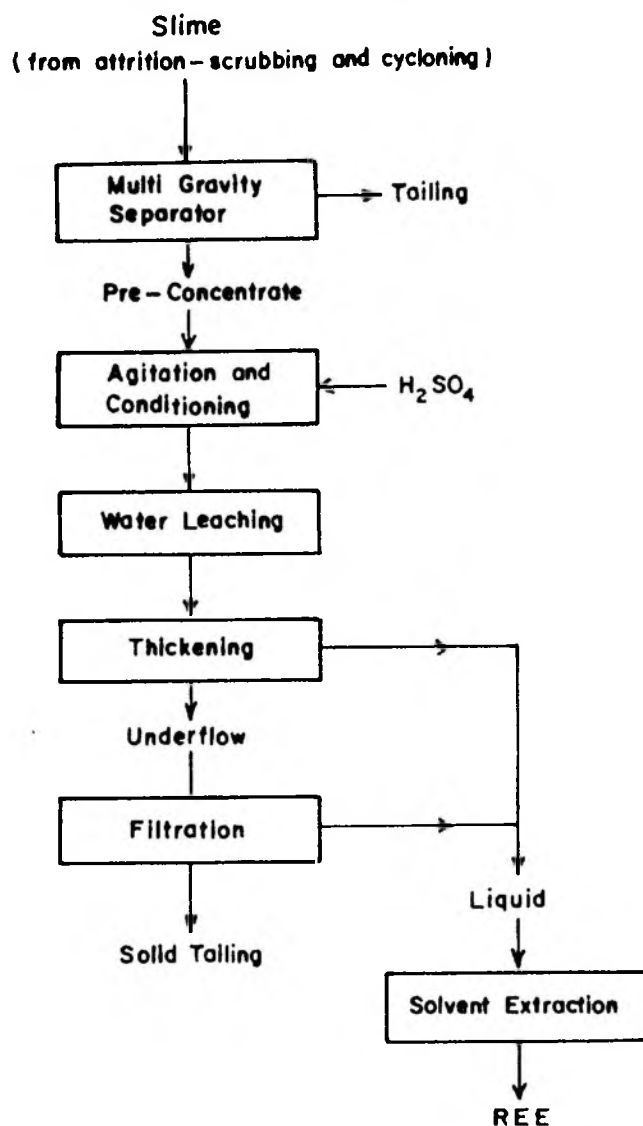


Fig. 3. Proposed flowsheet for the extraction of REE

It was found that each route had its own advantages and disadvantages. In connection with the acid curing and water leaching experiments, it was concluded that 75 to 80% of REE could be leached from preconcentrate by using 585 kg H_2SO_4 /Mg of concentrate. The final flowsheet for the recovery of REE is given in Figure 3.

CONCLUSIONS

Beylikahir complex ore deposit contains REE in the form of bastnaesite mineral. The mineralogical analysis revealed that bastnaesite was found mostly in a few

Table 7. Rare-earth elements grades of final concentrate

Elements	%
Ce	13.75
La	11.81
Nd	2.30
Pr	1.00
Sm	0.15
Y	0.064

micron size range. A preconcentrate containing 29.30% REE (35.50% REO) was produced with the combination of attrition scrubbing and cycloning followed by multi gravity separator treatment. Operating variables such as wash water flow shake frequency, and amplitude were not so effective on the grade of concentrate within the given operation ranges. Barite and fluor spar concentrates were produced with marketable grades by the treatment of delimed ore by shaking tables. The bastnaesite preconcentrate was leached by water after H₂SO₄ curing; more than 75% of

REE were taken into solution.

REFERENCES

- AKKURT S., TOPKAYA Y., ÖZBAYOĞLU G. (1993), *Extraction of rare earths from a Turkish ore*, Physicochemical Problems of Mineral Processing No. 27, 68–76.
- APLAN F. F. (1989), *The Processing of rare earth minerals*. In: Rare earths extraction, preparation and applications, Eds. Bautista R.G., Wong M.M., AIME/TMS; 15–34.
- ÇİFTÇİ S.M., KUMRU C. (1985), *Concentration of Beylikahir Küçükhöyüktepe rare earth oxides barite and fluor spar minerals*, MTA Project No. 84-32A, Ankara, (Turkish).
- DAYTON S.H. (1958), *Radioactive black sand is yielding columbite concentrate at Idaho mill*, World Mining, 24–29.
- FUERSTENAU D.W., PRADIP (1989), *Alkyl hydroxamates as collectors for the flotation of bastnaesite rare-earth ores*. In: Rare earth extraction, preparation and applications, Eds. Bautista R.G., Wong M.M., AIME/TMS, 57–70.
- GERDEL M.A., SMITH R.W. (1989), *The role of lignin sulfonate in flotation of bastnaesite from barite*. In: Rare earths-extraction, preparation and application, Eds: Bautista R.G., Wong M.M., AIME/TMS, 35–40.
- HOOVER R.M., MALHOTRA D. (1976), *Emulsion flotation of molybdenite* In: Flotation, A.M. Gaudin Memorial, Ed. M.C. Fuerstenau, Vol. 1, 485–505.
- MORRICE E., WONG M.M. (1982), *Flotation of rare earths from bastnaesite ore*, U.S. Bureau of Mines RI 8689.
- MOZLEY R.H. (1991), *Operating Manual (MGS)*, Richard Mozley Limited, Cornwall, U.K.
- OHMER K. (1978), *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, Wiley, V.10, 733–753.
- ÖZBAŞ K.E., HIÇYILMAZ C. (1994), *Concentration of barite and fluorite minerals of Eskişehir-Beylikahir district*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, No. 28, 65–74.
- ÖZBAYOĞLU G., ATALAY Ü., BAŞARAN B. (1985), *Barite flotation statistical experimental design approach*, Proceed. XVth IMPC Cannes, France, V.2, 337–345.

- ÖZBAYOĞLU G. et al. (1993), *Beneficiation and recovery of rare earth elements*, METU, Project No: 91-03-05-01-06, Ankara, Turkey.
- VIJAYAN S., MELNYK A.J., SINGH R.D., NUTTALL K. (1989), *Rare Earths: Their mining, processing and growing industrial usage*, Mining Engineering V.41, No.1, 13-18.

Atalay Ü., Özbayoğlu G., (1995), Wzbogacanie kompleksowej rudy ziem rzadkich z rejonu Beylikahir (Turcja), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 19-29 (English text)

Dokonano oceny użytecznych składników kompleksowej rudy z Beylikahir, która zawierała fluoryt, baryt i bastnaesyty. Analiza mineralogiczna, chemiczna i sitowa wykazały, że fluoryt koncentruje się w ziarnach o rozmiarze większym niż 210 mikrometrów, podczas gdy zawartość barytu wzrasta w klasie ziarn poniżej 210 mikrometrów. Stwierdzono także, że bastnaesyty występują zarówno jako lepszycze pomiędzy ziarnami fluorytu i barytu, jak i w formie drobnych ziarn zawartych w tych minerałach. Zastosowanie separacji grawitacyjnej na stole koncentracyjnym dostarczyło koncentratów fluorytu i barytu zawierających 72% CaF_2 i 80.95% BaSO_4 z uzyskiem odpowiednio 84.68% i 60.14%. Wstępne wzbogacanie pierwiastków ziem rzadkich (REE) dokonano przez ocieranie i odszlamianie w cyklonach. Koncentrat wstępny, otrzymany w przelewie cyklonu, był dalej wzbogacany za pomocą separatora Mozley'a. Otrzymano koncentrat zawierający 29.3% REE z uzyskiem 47.87%. Zastosowano trzy różne metody hydrometalurgiczne dla wydzielenia REE ze wstępnego koncentratu. Osiągnięto 75-80% wyługowania REE.

Cahit HIÇYILMAZ*, Sedat BILGEN*, Ümit ATALAY*, Uğur ULUSOY**

EFFECT OF SHAPE CHARACTERISTICS OF PARTICLES ON FLOTATION

Shape and morphological properties of barite and pyrite particles ground by autogeneous and ball milling have been examined by using Scanning Electron Microscope (SEM). Halimond tube flotation tests were performed to evaluate the floatability of particles ground in different environments. Measurements and SEM observations revealed that particles with lower flatness and higher degree of roundness have better floatability.

1. INTRODUCTION

In mineral processing grinding is essential to liberate valuable minerals from gangue. It has been reported that shape properties of ground particles affected flotation.

Fahlström (1974) observed that autogeneous grinding products had lower compactness than conventional milling, which resulted in more selective flotation and better concentrate grades. Forsberg and Zhai (1985) found that autogeneous grinding generated rounded particles with higher degree of liberation and consequently higher grade concentrate and better recovery.

On the contrary, low floatability of prerduced ore particles was presumed to be caused by rounded shape of particles (Hoberg and Scheneider 1978). Huh and Mason (1974) stated that particle shape and adhesion force between bubble and particle are strongly related. Detachment of rounded particles from a bubble was demonstrated to be more likely to happen than the detachment of prismatic particles (Wotruba et al. 1991).

In spite of contradiction it is obvious that shape characteristics of particles are effective in flotation.

This paper presents the results of a study on the effect of particle shape on flotation. Comparison of the grinding systems is not the scope of this study; autogeneous and ball milling have been applied just to have particles with different characteristics.

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

** Mining Engineering, Department of Cumhuriyet University, Sivas, Turkey.

2. MATERIALS AND METHOD

Materials

In this study, high grade barite and pyrite samples from Beyşehir and Küre Mines of Etibank Turkey, respectively, were used. The analyses showed that the barite sample contained 94.22% BaSO_4 whereas the pyrite sample contained 96.89% FeS_2 , indicating that both the samples were pure enough for this research.

Sample Preparation and Equipment

For dry autogeneous grinding a 430x225 mm laboratory scale autogeneous mill with rubber lining was used. Conventional grinding tests were carried out in a laboratory scale porcelain ball mill with a dimension of 150x205 mm. The charge for autogeneous grinding tests was consisted of three fractions, namely 3.0 kg of -80+50 mm, 2.0 kg of -10+1 mm and 1.0 kg of -1+0.147 mm, totaling 6.0 kg.

During dry ball milling, the grinding medium used in the porcelain mill was 3.0 kg of stainless steel balls of the sizes 25 and 19 mm. Feed size of the ore was 1.3 kg of -10+1 mm and 0.7 kg of -1+0.147 mm.

6 minutes of ball milling gave similar size distribution with 4 minutes of autogeneous grinding for barite sample and 23 minutes of ball milling gave similar size distribution with 20 minutes of autogeneous grinding for pyrite sample, providing a comparative study on the shape characteristics.

A Jeol-840 Scanning electron microscope was utilized to picture the representative samples from the sieved fractions for the axes measurements. The particles with no overlapping and no border out of the picture frame were chosen for the measurements. About 300 particles were examined for each fraction where 5 linear lengths and 5 linear widths were measured from each particle. The average of these lengths and widths were taken as length (L) and width (W) for that fraction.

Flotation tests were performed in multi-bubble Hallimond tube with nitrogen bubbling. For barite flotation A 845 (Cyanamid) succinamate surfactant was used as a collector with a dose of 66 g/ton. The pH level was adjusted to 10.5 by NaOH and barite was floated for 5 minutes. For pyrite flotation, on the other hand, 10 g/ton Na_2S for cleaning of surface oxidation products and 50 g/ton Na ethyl xanthate as collector were used. Conditioning times were 5 minutes for each reagent and the froth was collected for one minute.

3. SHAPE CHARACTERISTICS

For characterization of the shape of a particle, a simplified method (Forssberg and Zhai 1985; Hagerman et al. 1980) has been used. The method calculates the

area (A) and perimeter (P) of a particle assuming that the projection of the particle has an ellipse – like shape with the axes of length (L) and width (W).

According to Beyer (1978) A and P can be written as

$$A = \frac{\pi}{4} LW \quad (1)$$

$$P = \frac{\pi}{2} \left(\frac{3}{2} (L + W) - \sqrt{LW} \right) \quad (2)$$

The shape characteristics studied are flatness, roundness, degree of axial equality, relative width and elongation ratio. The following two parameters can be defined relative to circle:

$$\text{Flatness} = \frac{P^2}{4\pi A} \quad (3)$$

$$\text{Roundness} = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (4)$$

As seen from the Eqs. 3 and 4 flatness is actually inverse of roundness. Roundness has its maximum at 1.0 for a circle. Conversely, flatness has its minimum value of 1.0 for a circle. The other shape parameters can be written as:

$$\text{Elongation ratio} = \frac{L}{W} \quad (5)$$

$$\text{Degree of axial equality} = \frac{A}{L^2} \cdot \frac{4}{\pi} \quad (6)$$

Substituting the Eq. 1 into the Eq. 6 reduces the equation to W/L which is defined as relative width.

Degree of axial equality and relative width increase with decreasing major axis length of the projected particle and hence more rounded grains can be observed.

Elongation ratio and flatness increase with increasing major axis length of the particle, resulting in more elongated particles.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Barite Sample

The results of measurements of axes revealed that the particles ground by autogeneous mill have lower flatness and elongation ratio together with higher degree of axial equality and roundness compared to the ball mill products (Table 1). To make comparison more clear the relative flatness was also included in Table 1. Relative flatness is the ratio of the flatness of ball mill to that of autogeneous mill. The values of relative flatness are above 1.0 in every size fraction, implying that unevenness of ground particles increases when ball milling is applied.

The flotation results of barite are shown in Figure 1. Test results indicated that floatability increases in case of autogeneous milling. Autogeneous grinding which generated particles with lower flatness, elongation ratio and perimeter length gave better flotation recoveries than those of ball mill grinding. As seen from Figure 1 that as roundness of the projected particles increases, flotation recoveries increase, pointing out the positive effect of roundness on floatability.

Pyrite Sample

The results of measurements of axes given in Table 2 showed that the particles ground by ball mill have lower flatness and elongation ratio with higher degree of axial equality and roundness than the autogeneous mill products. The values of relative flatness are below 1.0 in every size fraction, showing that unevenness of ground particles increases when autogeneous grinding is applied.

Figure 2 shows the flotation test results. The problem for the pyrite flotation was the oxidation of mineral surfaces. Since the oxidation was inevitable, it was attempted to obtain an equal degree of oxydation by doing the experiments within similar time durations.

The flotation test results show that the flotation recovery of the particles ground in ball mill is higher at each fraction. In other words, the particles which are rounder in shape showed better flotation response. The elongation ratios in Table 2 also support these results. The particles ground in autogeneous mill have higher elongation ratios, that is, the floatability of the elongated particles is not as good as the floatability of the round ones.

These results seem to be in very good agreement with those of the investigations by Fahlström (1974) and Forssberg and Zhai (1985). They also found that the selective flotation of the particles with higher roundness resulted in higher concentrate grade.

The barite particles ground in autogeneous mill and the pyrite particles ground in ball mill were more rounded in shape. This seems to be contradictory but, actually, it is not.

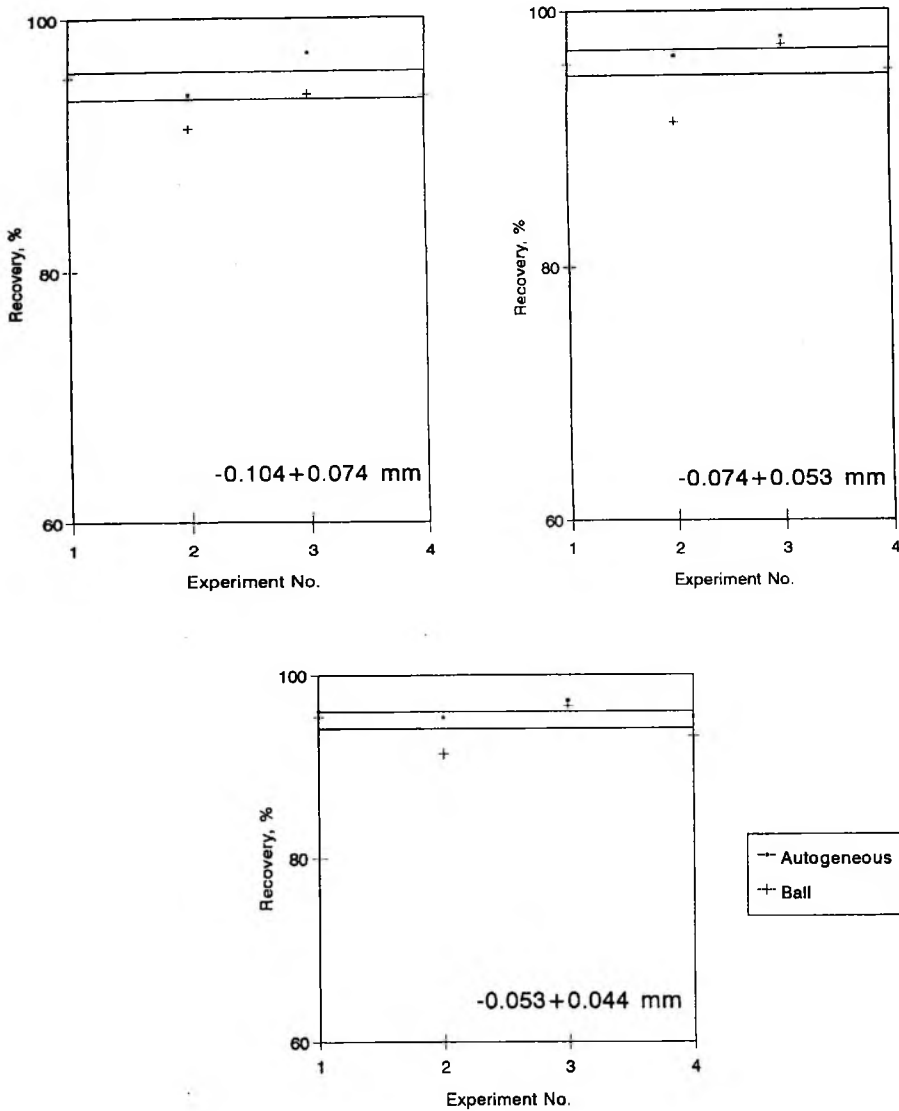


Fig. 1. Flotation results of barite sample

The comparison of autogeneous and ball mills from the flotation point of view is not the scope of this study. These grinding methods were applied just to produce the particles differing in shape. The comparison of the grinding systems with the presented data would lead to wrong conclusions mainly because the simulation of autogeneous grinding is not as easy as the simulation of conventional grinding and requires much more extensive grinding tests. Moreover, the speed of ball mill, which runs at constant speed by design, was 58.5% critical speed, being lower than

Table 1. The shape characteristics of barite particles calculated from SEM study

Particle size μm	Grinding type	L μm	W μm	P μm	A μm^2	Roundness	Flatness	Degree of axial equality	Elongation ratio	Relative Flatness
-0.104 +0.074	Ball	117.295	84.320	318.828	7767.834	0.9603	1.04135	0.565	1.391	1.00468
	Autogenous	100.407	73.626	274.998	5806.107	0.9648	1.0365	0.576	1.364	
-0.074 +0.053	Ball	71.262	52.077	194.919	2914.70	0.9640	1.0373	0.574	1.367	1.0025
	Autogenous	67.549	49.892	185.524	2646.913	0.9664	1.0347	0.580	1.353	
-0.053 +0.044	Ball	58.125	39.423	154.649	2799.710	0.9456	1.0575	0.533	1.475	1.02789
	Autogenous	50.344	37.793	139.151	1494.338	0.9720	1.0288	0.589	1.332	

Table 2. The Shape Characteristics of Pyrite Particles Calculated from SEM Study

Particle size μm	Grinding type	L μm	W μm	P μm	A μm^2	Roundness	Flatness	Degree of axial equality	Elongation ratio	Relative flatness
-0.104 +0.074	Ball	101.127	73.615	276.193	5846.731	0.963	1.038	0.728	1.374	0.994
	Autogenous	96.793	68.761	261.932	5227.413	0.958	1.044	0.710	1.408	
-0.074 +0.053	Ball	81.371	58.084	220.595	3712.115	0.959	1.043	0.714	1.401	0.999
	Autogenous	66.957	47.650	181.312	2505.851	0.958	1.044	0.712	1.405	
-0.053 +0.044	Ball	63.060	45.334	171.411	2245.266	0.961	1.041	0.719	1.391	0.975
	Autogenous	55.887	36.713	147.035	1611.537	0.936	1.068	0.657	1.522	

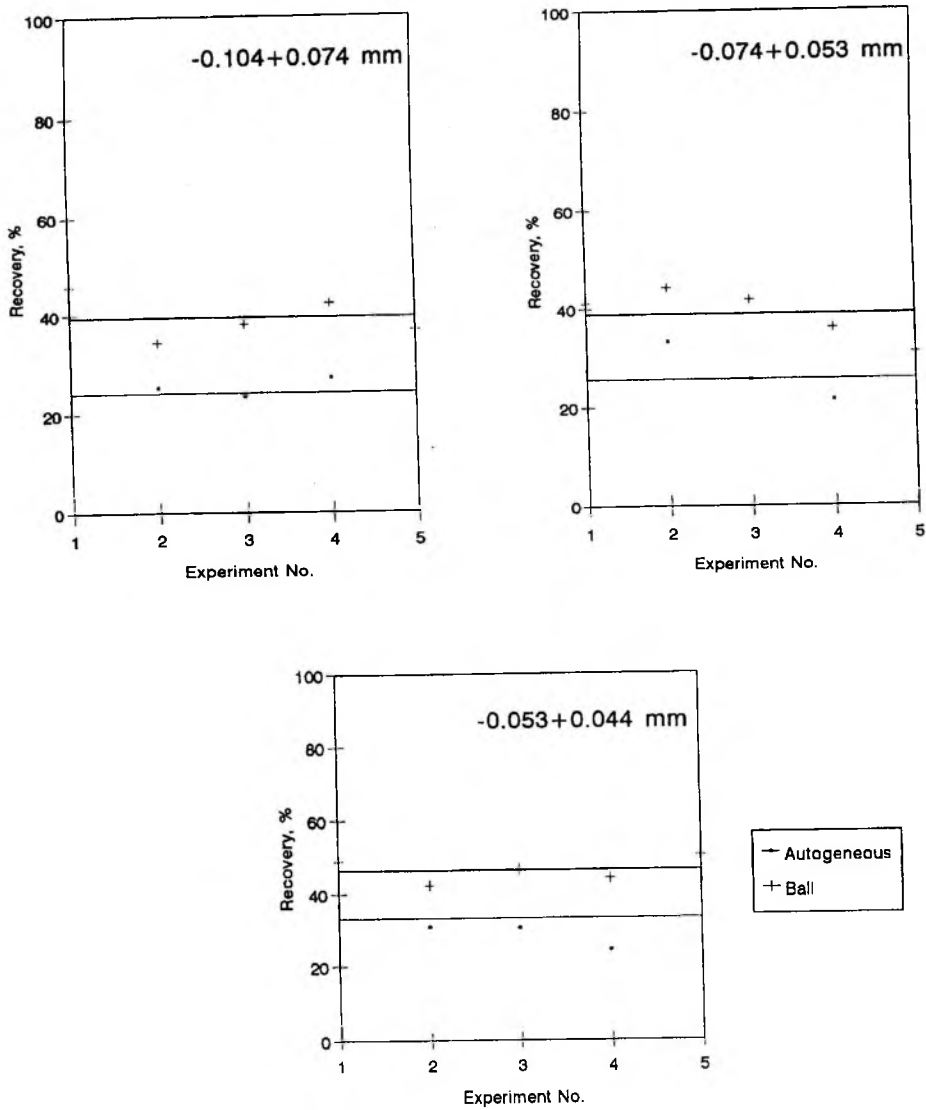


Fig. 2. Flotation results of pyrite sample

it should be. Actually, higher mill speed could make the difference in shape characteristics more distinctive.

Therefore this study refers the flotation behaviour of the particles to the shape properties not to the grinding systems.

5. CONCLUSION

Although the mechanism how the shape of a particle affects the flotation is to be determined it has been found that the particles having higher roundness and degree of axial equality, lower elongation ratio, and flatness showed better floatability.

REFERENCES

- BEYER W.H. (1978), *Handbook of Mathematical Sciences*, CRC Press, Florida.
FAHLSTRÖM P.H. (1974), *CIM Bulletin*, 78, 127.
FORSSBERG E. and ZHAI H. (1985), *Scandinavian J. Metallurgy*, 14, 25.
HAGERMAN T.H., BLACK K. and LILLIESKÖLD (1980), *Swedish Council for Building Research*, D26.
HOBERG H. and SCHNEIDER F.U. (1978), *Freih Forsch. H.A.*, 593, 149.
HUH C. AND MASON S.G. (1974), *J. Colloids and Interface Sci.*, 47, 271.
WOTRUBA H., HOBERG H. and SCHNEIDER F.U. (1991), *Preprints, XVII Int. Min. Process. Cong.*, Dresden, Germany, Vol. IV., 83.

Hiçyilmaz C., Bilgen S, Atalay Ü., Ulusoy U., (1995), Wpływ kształtu ziarn na ich flotowalność, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 31–38 (English text)

Skaningowym mikroskopem elektronowym badano kształt i morfologiczne właściwości ziarn barytu oraz pirytu rozdrabnianych w młynie samomięącym i w młynie kulowym. Przeprowadzono również testy flotacyjne w celce Hallimonda, aby ocenić flotowalność ziarn rozdrabnianych w różnych warunkach. Badania flotacyjne i obserwacje mikroskopowe wykazały, że ziarna płaskie z wysokim stopniem okrągłości flotowały lepiej niż inne ziarna.

Jerzy SABLİK*, Leokadia RÓG*

REFLEKSYJNOŚĆ I ENERGIA POWIERZCHNIOWA WĘGLI KAMIENNYCH

Refleksyjność wityrynitów jest wykorzystywana jako parametr umożliwiający charakterystykę węgli, ich klasyfikację i w konsekwencji wnioskowanie o sposobie ich utylizacji. Zakładając, że podobną rolę spełniać mogłyby wartości średniej krytycznej energii powierzchniowej przeprowadzono badania obu tych parametrów na próbkach węgli o różnym stopniu uwęglenia (zmetamorfizowania). Wykazano, że współczynnik korelacji między średnią krytyczną energią powierzchniową węgla a charakteryzującą uwęglenie zawartością pierwiastka C w substancji węglowej jest duży oraz istotny i wynosi $-0,96$. Ten sam współczynnik odniesiony do refleksyjności wityrynitów wynosi $0,87$.

1. WSTĘP

Węgiel to pojęcie zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i utylitarnego niejednoznaczne, opisujące wiele odmian tej ważnej kopaliny. Uwarunkowania genetyczne, jak i zachodzące w czasie metamorfizacji substancji węglowej zmiany powodują, że różne gatunki węgla różnią się istotnie zarówno właściwościami fizykochemicznymi, jak i technologicznymi, a więc także sposobem wzbogacania i wykorzystania. Fakt ten spowodował konieczność intensywnych badań nad właściwościami węgla, które mogłyby stać się podstawą opracowania systemu klasyfikacji umożliwiającego przekazywanie informacji o jakości węgla na podstawie prostego kodu. Spójny system klasyfikacji naturalnych paliw stałych powstał w Polsce już pod koniec lat czterdziestych bieżącego stulecia (Laskowski, Roga 1949). Prace z tego zakresu o zasięgu międzynarodowym, w których udział brała także Polska, zakończone zostały w roku 1956 przyjęciem Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla wg typów (International Classification 1956). Zarówno klasyfikacje międzynarodowe jak i polskie wykorzystywały niektóre podstawowe właściwości węgla jak zawartość pierwiastka węgla, zawartość części lotnych, ciepło spalania, spiekalność itp. do zaszeregowania danego węgla do określonego typu. Praktyka wykazała, że wprowadzony w 1956 r. system klasyfikacji wykazywał pewne braki. Opracowano zatem nową Międzynarodową Klasyfikację Węgla oraz system kodyfikacji uwzględniający między innymi nowy parametr charakteryzujący węgiel – refleksyjność wityrynitów (Chruściel et al. 1984; Chruściel 1988; International Classification System 1988).

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

Można zauważyć, że proces wykorzystania różnych właściwości węgla do doskonalenia systemów klasyfikacji, a także do oceny sposobów jego wzbogacania i utylizacji, nie jest zakończony. Nowe osiągnięcia na polu badań nad właściwościami substancji o tak złożonej budowie jak węgle mogą przynieść nowe rozwiązania w tym zakresie.

Jedną z ważnych właściwości węgla, zależnych od jego struktury jest energia powierzchniowa. Dopiero jednak pod koniec lat osiemdziesiątych opracowano stosunkowo prostą bezpośrednią metodę wyznaczania wartości energii powierzchniowej węgla, zwaną metodą frakcjonowanej flotacji powierzchniowej (film flotation) (Williams, Fuerstenau 1987; Diao, Fuerstenau 1991). Średnia wartość krytyczna energii powierzchniowej zależy w sposób istotny od stopnia uwęglenia substancji węglowej (Wierzchowski, Sablik 1991; Wierzchowski, Sablik 1993). Wartość ta może być wykorzystana zarówno do oceny właściwości węgla, jako rodzaj paparametru, jak i stanowić, podobnie jak refleksyjność wityrynit, wskaźnik w systemach klasyfikacji.

W dalszym ciągu pracy przedstawiono wyniki jednoczesnych badań refleksyjności wityrynit i energii powierzchniowej wybranych węgli o różnym stopniu uwęglenia i zależność między wartościami tych parametrów oraz stopniem zmetamorfizowania wyrażonym zawartością węgla pierwiastkowego w substancji węglowej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Charakterystyka badanych węgli

Przedmiotem badań były próbki węgla z 11 kopalń wydobywających węgle o różnym stopniu uwęglenia. Charakterystykę tych węgli przedstawiono w tabeli 1.

Zawartości węgla w stanie suchym i bezpopiołowym mieszczą się w przedziale od ok. 78% do ok. 89%, a zawartość tlenu i azotu odpowiednio od ok. 20% do ok. 4,5%. Znaczy to, że próbki reprezentowały cały obszar węgli kamiennych subbitumicznych i bitumicznych. Zgodnie z klasyfikacją polską są to węgle od 31.1 do 36.

2. Wyznaczenie wskaźnika refleksyjności wityrynit badanych węgli

Refleksyjność jest to stosunek natężenia światła, o określonej długości fali, odbitego od wypolerowanej powierzchni zglądu do natężenia światła padającego prostopadle na tę powierzchnię. Metoda wyznaczania wskaźnika refleksyjności polega na pomiarze fotoprądów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od wypolerowanej powierzchni kolinitu.

Pomiary wskaźnika refleksyjności wityrynit dla badanych węgli wykonano na zglądach ziarnowych, przygotowanych według PN-92/G-04563 z reprezentatywnych próbek węgla o uziarnieniu poniżej 1,00 mm. Jako substancję wiążącą do sporządzania zglądów zastosowano żywicę syntetyczną – Epidian 5 z utwardzaczem (zmieszanych w stosunku 10:1). Po wyszlifowaniu i wypolerowaniu, zglądy

Tabela 1. Charakterystyka badanych węgla

Kopalnia	Typ węgla	Zawartość popiołu, A_w , %	Zawartość części lotnych, V^{daf} , %	Zawartość węgla, C^{daf} , %	Zawartość tlenu i azotu, $(O+N)^{daf}$, %
<i>Janina</i>	31.1	3	38,2	79,2	20,5
<i>Jan Kanty</i>	31.1	6,6	40	79,4	12,1
<i>Siersza</i>	31.1	5,5	44	78,4	18,5
<i>Murcki</i>	32.1	2,9	40,6	80,5	12,2
<i>Rydultowy</i>	33	9,6	35,7	83,1	9,2
<i>Knurów</i>	33/34	4,6	35,2	85	8,1
<i>Sośnica</i>	34	3,8	36,1	85,8	11,5
<i>Borynia</i>	35	4,2	29	87,1	5,6
<i>Zofiówka</i>	35	1,4	30,7	86,6	7,5
<i>1 Maja</i>	35	2,4	24,1	87,1	6,1
<i>Gliwice</i>	36	6,9	20,2	89,3	4,4

analizowano w świetle odbitym niespolaryzowanym, mikroskopem firmy OPTON przy długości fali świetlnej 546 nm. Zastosowano olejek imersyjny, nieschnący Cargille o współczynniku załamania światła $n_{D23} = 1,5180$. Pomiary wykonywano na ziarnach kolinitu wzdłuż linii pomiarowych rozmieszczonych równomiernie na całej powierzchni zglądu. Na każdym preparacie wykonano 100 pomiarów, których średnia stanowi wskaźnik refleksyjności witrinitu badanego węgla (R_o).

3. Wyznaczanie średniej energii powierzchniowej badanych węgla

Metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej polega na rozdzieleniu na powierzchniach cieczy o różnym napięciu powierzchniowym zbioru ziarn badanego węgla. Umieszczone na powierzchni cieczy ziarna albo natychmiast toną albo pozostają na powierzchni utrzymywane siłami kapilarnymi. Użycie do rozdziału danego zbioru ziarn szeregu roztworów o malejącym napięciu powierzchniowym umożliwia rozdzielenie próbki na szereg frakcji tonących (liofilowych) i pływających (liofobowych). Jako roztwory o różnym napięciu powierzchniowym stosuje się mieszaniny wody destylowanej i metanolu. Mieszając wodę z metanolem w odpowiednim stosunku, można otrzymać roztwory o dowolnym napięciu powierzchniowym w granicach od 22,5 mN/m (napięcie powierzchniowe czystego metanolu) do 72,8 mN/m (napięcie powierzchniowe wody destylowanej). Dla zbioru ziarn energetycznie niejednorodnych określić można wartości maksymalnej ($\gamma_{c,max}$) oraz minimalnej ($\gamma_{c,min}$) energii powierzchniowej oraz wyznaczyć krzywą rozkładu energii na powierzchniach ziarn w badanym zbiorze. Z równania (Diao, Fuerstenau 1991):

$$\bar{\gamma}_c = \int_{\gamma_{c \min}}^{\gamma_{c \max}} \gamma_c f(\gamma_c) d\gamma_c$$

gdzie $f(\gamma_c)$ – histogram (funkcja gęstości) krytycznego napięcia powierzchniowego ziarn

można obliczyć wartość krytycznej średniej energii powierzchniowej zbioru ziarn.

2.4. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań energii powierzchniowej i refleksyjności wityrynitów zestawiono w tabeli 2. Na rysunkach 1–3 przedstawiono graficznie zmiany średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla oraz zmiany refleksyjności wityrynitów w funkcji zawartości węgla pierwiastka w substancji organicznej węgla oraz zależność między refleksyjnością wityrynitów a średnią krytyczną energią jego powierzchni. W tabeli 3 zamieszczono współczynniki korelacji między badanymi parametrami charakteryzującymi omawiane węgle.

Zgodnie ze znanymi już wcześniej prawidłowościami wzrost uwęglenia substancji organicznej węgla, za miarę którego przyjęto zawartość węgla pierwiastka w stanie suchym i bezpopiołowym, powodował wzrost refleksyjności wityrynitów w badanych próbkach oraz zmniejszanie się wartości średniej energii powierzchniowej. Zakres zmian refleksyjności mieści się w granicach od 0,48% do 1,38%, a pasmo średniej krytycznej energii powierzchniowej obejmuje wartość od 54 mJ/m² do około 41 mJ/m². Przedstawione na rys. 1 i 2 zależności $\gamma_c = f(C^{\text{daf}})$ oraz $R_{\text{ref}} = f(C^{\text{daf}})$ mogą być najkorzystniej przybliżone równaniami potęgowymi. Dla zależności tych obliczono współczynniki korelacji (tab. 3). Stwierdzić można, że

Tabela 2. Wyniki badania energii powierzchniowej i refleksyjności analizowanych węgli

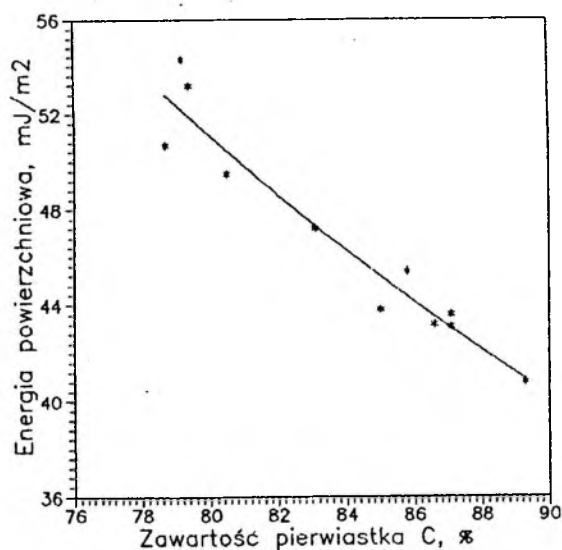
Kopalnia	Średnia krytyczna energia powierzchniowa γ_c , mJ/m ²	Refleksyjność, R_c , %
<i>Janina</i>	54,3	0,52
<i>Jan Kanty</i>	53,2	0,51
<i>Siersza</i>	50,7	0,48
<i>Murcki</i>	49,5	0,71
<i>Rydułtowy</i>	47,2	0,92
<i>Knurów</i>	42,8	0,69
<i>Sośnica</i>	45,4	0,84
<i>Borynia</i>	43,6	0,76
<i>Zofiówka</i>	43,2	0,75
<i>1 Maja</i>	43,1	1,08
<i>Gliwice</i>	40,8	1,38

Tabela 3. Współczynniki korelacji między analizowanymi parametrami charakteryzującymi badane węgle

Rodzaj regresji	Współczynnik korelacji		
	$\gamma_c = f(C^{daf})$	$Ref = f(C^{daf})$	$Ref = f(\gamma_c)$
$y = ax^b$	-0,95	0,87	-0,86

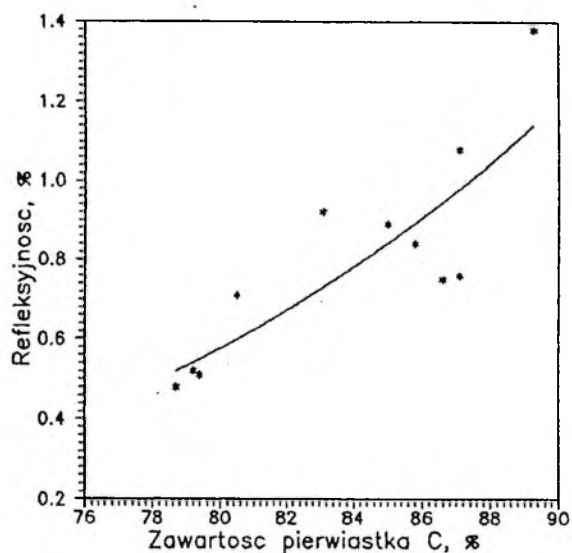
korelacja energii powierzchniowej węgla z parametrem charakteryzującym jego uwęglenie jest duża i istotna. Wartość mniejszą na tym samym poziomie istotności wykazuje współczynnik korelacji refleksyjności z uwęgleniem. Można jednak sądzić, że także w tym drugim przypadku korelacja byłaby większa gdyby przedmiotem były koncentraty wityrynitowe. Przedstawione tu wstępne wyniki badań dowodzą, że w przypadku badanych węgla zmienność właściwości węgla, będącą następstwem metamorfizacji, najściślej można scharakteryzować zmiennością średniej krytycznej energii powierzchniowej. Na wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej wpływają właściwości wszystkich elementów struktury węgla, zarówno tych, które kształtują składową dyspersyjną jak i składową niedyspersyjną (polarną) energii powierzchniowej. Z tego względu można przyjąć, że wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej charakteryzuje, w odróżnieniu od refleksyjności wityrynitów całą substancję węglową.

Przedstawiona na rys. 3 zależność refleksyjność od energii powierzchniowej $Ref = f(\gamma_c)$ może być przybliżona równaniem wykładniczym. Stosunkowo mały



Rys. 1. Zależność średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla od zawartości pierwiastka węgla w substancji węglowej

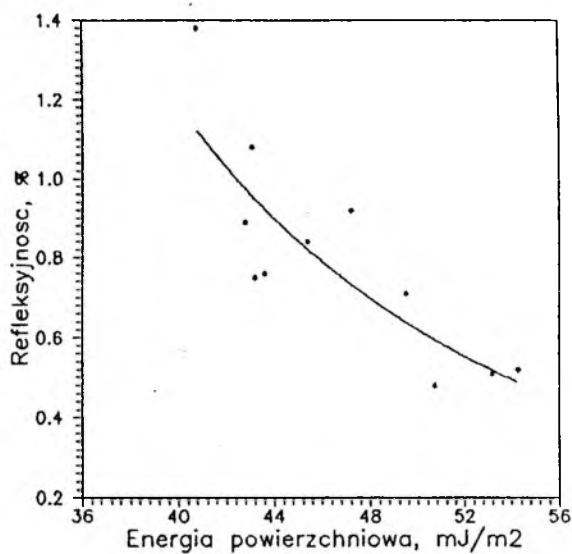
Fig. 1. Dependence of the mean critical surface energy of coal on carbon content



Rys. 2. Zależność refleksyjności wityryny od zawartości pierwiastka węgla w substancji węglowej

Fig. 2. Dependence of reflectance on carbon content in coal

współczynnik korelacji między tymi parametrami (tab. 3) wynika – jak należy sądzić – także z faktu, że refleksyjność odzwierciedla właściwości wityrytów, średnia krytyczna energia powierzchniowa zaś wszystkich elementów strukturalnych



Rys. 3. Zależność refleksyjności wityryny od średniej krytycznej energii powierzchniowej węgla

Fig. 3. Dependence of reflectance on the mean critical surface energy of coal

substancji węglowej. Fakt ten powoduje jednocześnie, że nie można zakładać istnienia fizycznej zależności między energią powierzchniową i refleksyjnością. Ostateczne wyjaśnienie tego zagadnienia będzie jednak możliwe po wykonaniu badań na większej liczbie próbek węgla, a szczególnie na próbkach koncentratów wityrynitowych.

Wyniki przedstawionych badań sugerują, że wartości średniej krytycznej energii powierzchniowej mogłyby prawdopodobnie z dobrym skutkiem spełniać rolę parametru doskonalącego system klasyfikacji i kodowania właściwości węgla kamiennych. Obecnie parametr ten jest stosowany do oceny podatności węgla na wybrane procesy wzbogacania metodami fizykochemicznymi.

3. WNIOSKI

Analiza wyników przedstawionych badań umożliwia sformułowanie następujących wniosków:

– podobnie jak refleksyjność wityrynitów, wartość średniej krytycznej energii powierzchniowej dobrze charakteryzuje zmienność właściwości węgla spowodowanych metamorfizacją,

– zależność średniej krytycznej energii powierzchniowej od zawartości pierwiastka C w węglu kamiennym charakteryzuje się dużym ($-0,96$) i istotnym (95%) współczynnikiem korelacji; współczynnik ten w przypadku refleksyjności jest mniejszy i wynosi $0,87$.

LITERATURA

- CHRUŚCIEL Z., KARKOSZ R., MIECZKOWSKIA., MIELECKI T. (1984), *Nowa międzynarodowa klasyfikacja węgla – aktualny stan zagadnienia*, Przegląd Górniczy 10, 344–349.
- CHRUŚCIEL Z. (1988), *Międzynarodowy system klasyfikacji węgla dla węgla o średnim i wysokim stopniu uwęglenia*, Przegląd Górniczy 11–12, 11–15.
- DIAO J., FUERSTENAU D.W. (1991), *Characterization of the Wettability of Solid Particles by Film Flotation Part II; Theoretical Analysis.*, Colloids and Surfaces 60, 127–144.
- International Classification of Hard Coals by Type*; Document ECE Komitetu Węglowego, Genewa 1956.
- International Coalification System for Medium and High Rank Coals*, Document ECE (COAL) 115, 1988.
- LASKOWSKI T., ROGA B. (1949), *Klasyfikacje naturalnych paliw stałych*, Biuletyn Instytutu Paliw Naturalnych nr 60, Katowice.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1991), *Wartości krytyczne swobodnej energii powierzchniowej polskich węgla kamiennych określone metodą „film flotation”*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 173–178.
- WIERZCHOWSKI K., SABLİK J. (1993), *Energia powierzchniowa ziarn w młach węgla o różnym stopniu zmetamorfizowania*, Prace naukowe GIG, nr 775, Katowice.
- WILLIAMS M.C., FUERSTENAU D.W. (1987), *A Simple Flotation Method for Rapidly Assessing the Hydrophobicity of Coal Particles*, Int. J. of Min. Proc. 20, 153–157.

Sablík J., Róg L., (1995), *Reflectance and surface energy of hard coals*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 29, 39–46 (Polish text).

Reflectance of vitrinite is used as a parameter to characterise and classify coals and consequently predict the way of their utilisation. Assuming that the mean value of the critical surface energy of coal could be applied in the same way, the reflectance and critical surface energy measurements were conducted using hard coal samples of different degree of coalification. It has been shown that the correlation coefficient between the mean critical surface energy and degree of coalification, expressed as the carbon content in coal, is high (-0.96). In the case of vitrinite, this coefficient was equal to 0.87 .

Piotr KIJEWSKI*

WYSTĘPOWANIE METALI CIĘŻKICH NA OBSZARZE ŚRODKOWEGO NADODRZA W STREFIE ODDZIAŁYWANIA PRZEMYSŁU MIEDZIOWEGO

Na obszarze wydobycia i metalurgii miedzi LGOM zaszły procesy przeobrażeń – a lokalnie także degradacji środowiska. Te niekorzystne zjawiska, powodowane głównie koncentrowaniem się miedzi, ołowiu oraz arsenu w glebach są związane z wpływem działalności przemysłu miedziowego. Dla obiektywnej oceny wielkości zmian w środowisku porównano je z tłem geochemicznym tego obszaru. Stwierdzono, że pogląd o degradacji środowiska w całym obszarze Legnicko-Głogowskim jest nadmiernie wyeksponowany, a jego uogólnienie regionalne – dyskusyjne.

WSTĘP

Obszar LGOM jest powszechnie uznawany za jeden z tych regionów naszego kraju, w którym zaszły intensywne procesy przeobrażeń – a lokalnie także degradacji środowiska. Obecność dużych zakładów, związanych z górnictwem i hutnictwem miedzi, oraz rozwój infrastruktury miejskiej stanowią o źródłach skażenia.

Szerokie spektrum pierwiastków zawartych w rudzie jest nie tylko bazą pozyskiwania miedzi, srebra i metali szlachetnych, ale także wielu pierwiastków, które stanowią szkodliwą domieszkę dla przebiegu procesów technologicznych, a uwalniane wraz z pyłami i gazami oddziałują na środowisko. Niezależnie od postępów w technologii, głównie hutniczej, przemysł miedziowy pozostawia ślad swojej obecności w środowisku, pozostaje natomiast do obiektywnej oceny skala zachodzących zmian. Pogląd o degradacji środowiska w całym obszarze Legnicko-Głogowskim jest nadmiernie eksponowany, a jego uogólnianie regionalne – dyskusyjne.

TŁO GEOCHEMICZNE

Przystępując do analizy wyników badań nad występowaniem i rozkładem zawartości metali ciężkich w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego należy podjąć próbę wyznaczenia tła geochemicznego. Jest to zagadnienie złożone, albo-

*CBPM Cuprum, pl.1 Maja 1/2, 50-136 Wrocław.

wiem naturalna obecność pierwiastków metali ciężkich, czyli tła geochemiczne, jest uwarunkowana szeregiem czynników geologicznych i przyrodniczych. W tym przypadku poważnym utrudnieniem jest także brak kompleksowych badań z okresu poprzedzającego górnictwo, przeróbkę i hutnictwo rud miedzi. Także w pierwszym okresie po uruchomieniu huty miedzi w Głogowie, kiedy wpływ hutnictwa na zawartość metali ciężkich był w fazie początkowej, badania ograniczono do miedzi, ołowiu i cynku (Roszyk, Roszyk 1975). Wynikało to zapewne z zainteresowań badaczy – rolników oraz niedoceniaenia faktu, na ile szerokie spektrum pierwiastków występujących w złożu może oddziaływać na otoczenie.

Określone wówczas zawartości kształtowały się na poziomie 10–50 ppm Cu i Pb oraz 90–240 ppm Zn.

Podstawowe znaczenie dla poziomu zawartości metali ciężkich w glebie ma mineralizacja podłoża, czynniki klimatyczne, fizyczno-chemiczne i biochemiczne sprzyjające lub ograniczające migrację pierwiastków w obiegu przyrodniczym. W przypadku skażenia gleb metalami ciężkimi dowiedziono także, że ich źródła są liczne i związane nie tylko z emisją pyłów i gazów przemysłowych oraz komunikacyjnych, ale także z wieloma innymi czynnikami działalności człowieka (Kabata-Pendias, Pendias 1993). Z tych powodów, wobec nakładania się oddziaływań przyrodniczych i antropogenicznych wyznaczenia tła geochemicznego dla danego obszaru jako punktu odniesienia do określenia stopnia skażenia powierzchni jest złożone i nie zawsze jednoznaczne.

Dla obszaru Środkowego Nadodrza, o powierzchni 2500 km², będącego przedmiotem badań, jako wyjściowe do wyznaczenia tła geochemicznego przyjęto:

Tabela 1. Zestawienie zawartości metali ciężkich w glebach stanowiące podstawy do wyznaczania tła geochemicznego

Pierwiastki	Zawartość w ppm				Poziom dopuszczalny w glebach naturalnych	
	Obszar LGOM z wyłąc. rejonu Hut Miedzi Głogów – tło geochemiczne	Klark w skałach osadowych	Najczęściej w rejonach nieskażonych	W rejonie Suwałk		
					lekkich	średnich
Cu	25	45	5–15	2,8–6,2	50	75
Pb	20	7–20	20–25	7,1–20,6	50	75
Zn	37,0	16–95	37–70	24–44	200	250
As	7,0	1–13	2–13	bd	10	15
Cd	0,3	0,3	0,05–0,4	0,09–0,29	3	3
Hg	0,1	0,03–0,4	0,02–0,2	0,0–0,9	1	1,5
Ni	5,3	2–68	8–18	4–10,9	30	40
Co	3,5	0,3–19	3–8	1,4–5,6	30	65
Cr	13,0	35–90	bd	bd	bd	bd

- średnią zawartość metali w skałach osadowych, łupkach i piaskowcach (Mason 1966),
- zawartość w glebach nieskażonych w Polsce (Kabata-Pendias et al. 1993) oraz w rejonie Suwałk (Ciećko 1992),
- średnią zawartość w badanym obszarze z wyłączeniem sąsiadujących z głównymi źródłami emisji,
- zawartość przyjęta za dopuszczalną w glebach naturalnych.

Porównanie wyników (tab. 1) z tak różnych źródeł prowadzi do wniosku, że średnia zawartość metali z badanego obszaru, przy wyłączeniu stref niewątpliwego wpływu hutnictwa i górnictwa miedzi, stanowi poziom, który można przyjąć za tło geochemiczne (Kijewski 1994). Mając tło geochemiczne oraz dopuszczalny dla poszczególnych metali poziom zanieczyszczeń w glebach naturalnych opracowany przez JUNIG w Puławach (Kabata-Pendias et al. 1993) można wyodrębnić obszary skażone, o podwyższonej zawartości metali i obszary tła geochemicznego.

WYNIKI BADAŃ

Podstawą do oceny skali skażenia warstwy powierzchniowej – gleby – metalami ciężkimi jest mapa geochemiczna opracowana w skali 1:50 000. Obejmuje ona środkową i północną część województwa legnickiego i przylegających do niego fragmentów SE części zielonogórskiego i SW części leszczyńskiego o łącznej powierzchni 2500 km². W obszarze tym skupiają się zakłady wydobywcze, rudy

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w rejonie oddziaływania Hut miedzi Głogów I i II

Pierwiastki	Zawartość [ppm]			Odchylenie standardowe
	minimalna	maksymalna	średnia	
Cu	15,6	2241	111,12	142,386
Pb	10,6	1090	57,07	85,49
Zn	11,0	602	54,41	41,98
Hg	0,01	0,564	0,10	0,109
Cd	0,1	3,6	0,48	0,35
As	1,0	99,5	11,55	9,39
Fe	2350	28893,0	13924,7	7459,98
Cr	4,0	45,5	18,78	8,84
Mn	17,7	1173,0	506,4	326,02
Ni	4,1	32,3	10,92	7,33
Co	1,4	11,7	6,27	3,02

miedzi, zakłady wzbogacania rud, suszarnie koncentratu, huty miedzi *Głogów I* i *Głogów II*, elektrociepłownie zakładowe i miejskie, wytwórnia ksantogenianu, zbiorniki odpadów poflotacyjnych *Gilów* (nieczynny) i *Żelazny Most*.

Mapa geochemiczna tego obszaru, określanego mianem Środkowego Nadodrza, wzoruje się po części na opracowaniu *Mapa geochemiczna okolic Warszawy* (Lis, 1993) i przedstawia rozkład zawartości Cu, Pb, Zn, As, Cd, Hg, Co, Ni, Fe oraz pH w warstwie powierzchniowej.

Podstawą do opracowania mapy są wyniki analiz próbek gleby z 20 cm warstwy powierzchniowej. Próbki pobierano zgodnie z odpowiednią normą stosowaną dla celów gleboznawczych. Analizy chemiczne wykonano w Stacji Chemiczno-Rolniczej we Wrocławiu z zastosowaniem do oznaczeń pierwiastków metodą ASA i wykorzystaniem przystawki MHS-10 do określenia zawartości arsenu i rtęci.

Analiza wyników prowadzi do wniosku, że najbardziej rozprzestrzenione o wysokich zawartościach, przekraczające wielokrotnie zarówno tło geochemiczne, jak i stężenie dla gleb użytkowanych rolniczo, są Cu, Pb i As. Pierwiastki te stwierdzono w wysokiej koncentracji w strefie oddziaływania hut miedzi *Głogów I* i *Głogów II*. Zaznacza się tu także zwiększona obecność, głównie w odniesieniu do zawartości maksymalnej, także innych pierwiastków, jak Hg, Cd, Cr, Zn, Co, Ni (tab. 2). Zasięg oddziaływania hut związany jest z kierunkami wiatru i wynosi do 14 km na E, 12 na W oraz około 8 km na N i S. Huty miedzi, stanowią w stosunku do innych obiektów przemysłu miedziowego zasadnicze źródło skażenia metalami ciężkimi.

Poza szeroką strefą oddziaływania hut miedzi, podwyższona zawartość Cu i Pb występuje w obszarze od Lubina do Polkowic, w rejonie miejscowości Rudna, a także w kilku lokalnych punktach w dolinie Odry.

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w obszarach górniczych kopalń rud miedzi

Pierwiastki	Zawartość [ppm]			Odchylenie standardowe
	minimalna	maksymalna	średnia	
Cu	5,75	477	47,57	79,015
Pb	4,9	525	24,9	43,66
Zn	6,0	137,75	30,78	13,98
Hg	0,009	0,087	0,04	0,023
Cd	0,02	0,6	0,25	0,1367
As	0,5	25,0	5,99	2,82
Fe	822,0	13750,0	5937,4	2739,9
Cr	6,1	15,6	11,25	2,67
Mn	98,0	450,8	211,7	84,19
Ni	1,3	14	5,55	3,71
Co	0,61	7,9	3,29	2,36

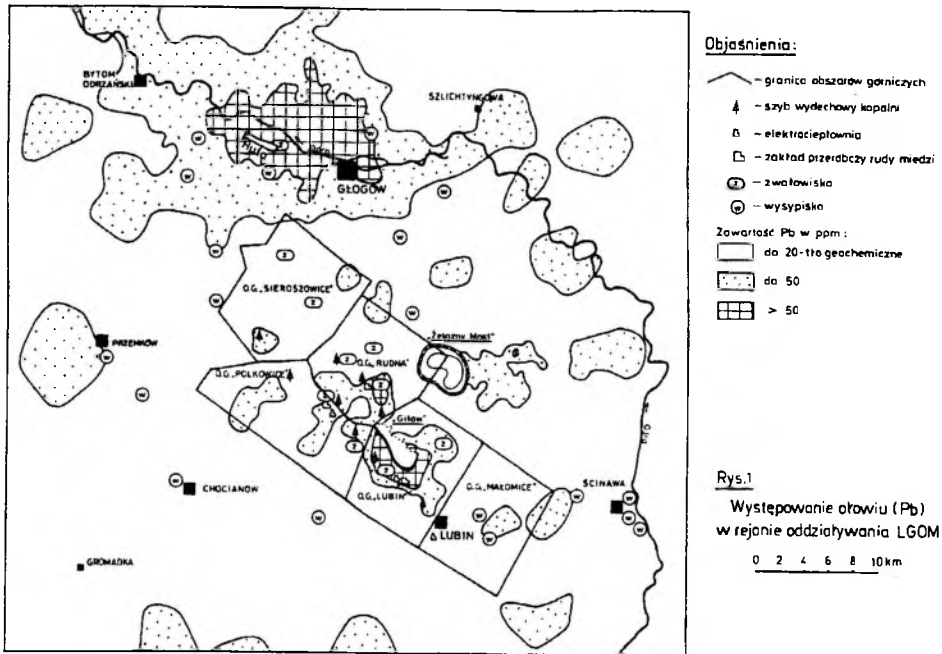
Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w otoczeniu zbiornika *Żelazny Most*

Pierwiastki	Zawartość [ppm]			Odchylenie standardowe
	minimalna	maksymalna	średnia	
Cu	6,5	57	19,80	11,71
Pb	4,9	144,6	22,57	15,32
Zn	6,0	115,8	32,75	17,15
Hg	0,01	0,08	0,048	0,024
Cd	0,05	3,1	0,34	0,33
As	1,8	9,25	5,02	1,89
Fe	4020	13750	6921,8	3627,66
Cr	6,2	17,8	10,65	3,96
Mn	176,3	600,0	344,37	149,164
Ni	2,6	11,6	5,89	3,3
Co	1,43	7,5	4,29	2,6

Z górnictwem miedziowym wiąże się strefa skażona ze względu na zawartość w glebie Cu i Pb w południowej i południowo-zachodniej części przylegającej do zbiornika *Gilów*. Strefa, gdzie następuje przekroczenie tła geochemicznego, występuje w obszarze górniczym kopalni *Lubin* oraz południowej części obszaru kopalni *Rudna* i północno-wschodniej części kopalni *Polkowice*. Zlokalizowane są tu szyby wydechowe, zakłady wzbogacania rud i lokalne elektrociepłownie. W obszarach górniczych średnia zawartości metali ciężkich (tab. 3) kształtuje się na poziomie kilkakrotnie niższym niż w otoczeniu hut, a poza miedzią i ołowiem inne pierwiastki występują na poziomie tła geochemicznego i nie sięgają poziomu dopuszczalnego dla gleb naturalnych, lekkich. Wyraźne przekroczenie tła geochemicznego zachodzi natomiast w odniesieniu do wartości maksymalnych.

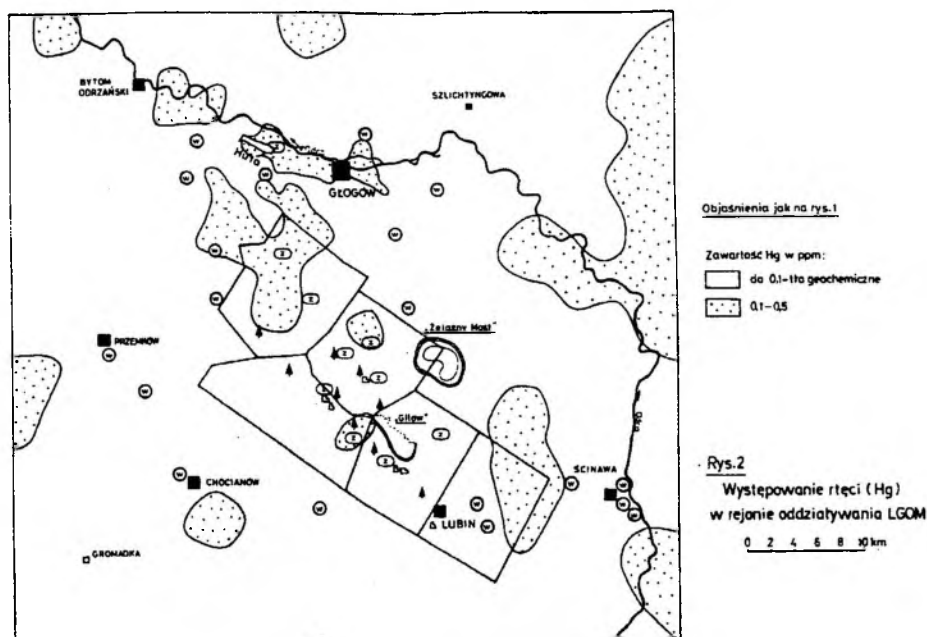
Jako szczególny obiekt, ze względu na potencjalne zagrożenie środowiska uznawany jest zbiornik odpadów poflotacyjnych *Żelazny Most*. Nie wnikając w inne, wielopłaszczyznowe aspekty tego obiektu hydrotechnicznego i jego oddziaływanie na środowisko (infiltracja wód słonych, pylenie), należy stwierdzić, że koncentracja metali ciężkich w otoczeniu zbiornika nie jest czynnikiem wpływającym w zasadniczy sposób na jego uciążliwość dla środowiska. Występują tu lokalne podwyższenia Cu i Pb w kierunku na północ i wschód od zbiornika, podczas gdy wartości średnie jak i maksymalne (tab. 4) kształtują się na zdecydowanie niższym poziomie niż w obszarach górniczych, nie wspominając o rejonie hut. Pozwala to na stwierdzenie, że ze względu na koncentrację metali ciężkich, tylko w części położonej na wschód od zbiornika *Żelazny Most* nastąpiło wyraźne przekroczenie tła geochemicznego, zwłaszcza ołowiu (rys. 1).

Rozpatrując wpływ osadnika *Żelazny Most* na koncentrację metali w glebie należy zwrócić uwagę na źródło potencjalnego zagrożenia – deponowane odpady



poflotacyjne. W odpadach tych koncentracja metali ciężkich w stosunku do przeciętnej zawartości w skorupie ziemskiej jest znamienna. Cynk, wanad, nikiel i kobalt występują śladowo i stanowią 0,3–0,8 przeciętnej zawartości w skorupie ziemskiej, a rtęć na poziomie zbliżonym do przeciętnej. Wzbogacony w niewielkim stopniu jest arsen i kadm (6-krotnie), natomiast wyraźnie koncentrują się ołów i miedź (ponad 30-krotnie). Oznacza to, że z wyjątkiem Pb i Cu, potencjalne możliwości skażenia środowiska są niewielkie, a jego źródło stosunkowo ubogie. Ograniczenie pylenia ze zbiornika, zwłaszcza w okresie silnego wiatru ma podstawowe znaczenie dla zahamowania procesu przenikania Pb i Cu do środowiska glebowego.

Rozkład zawartości metali ciężkich w obszarze Środkowego Nadodrza, ze względu na ograniczenia objętości artykułu, zilustrowano na przykładzie ołowiu (rys. 1) i rtęci (rys. 2). Rysunki te przedstawiono w pewnym uproszczeniu, obrazują skalę zanieczyszczeń warstwy powierzchniowej i związki z obiektami przemysłu miedziowego.



WNIOSKI

Analiza wyników badań nad rozprzestrzenieniem metali ciężkich w obszarze Środkowego Nadodrza, między Lubinem, Chocianowem, Bytomiem Odrzańskim a Szlichtyngową, pozwala z innej perspektywy spojrzeć na oddziaływanie przemysłu miedziowego na poziom skażenia metalami ciężkimi. Dotychczasowe prace, prowadzone przez różne jednostki badawcze, skupiają się bowiem na poszczególnych źródłach – głównie hutach miedzi – co wydatnie ogranicza wnioskowanie o rozległości obszarów skażonych poszczególnymi metalami. Odnosząc wyniki badań do poziomu tła geochemicznego i dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w glebach naturalnych można ocenić skalę zmian i skażenia środowiska.

W stosunku do obszaru badań, powierzchnia skażona miedzią, ołowiem i arsenem jest znaczna i stanowi od 10 do 15%. Obszary skażone, a nawet zdegradowane, związane są z oddziaływaniem hut miedzi *Głogów*.

W obszarach górniczych kopalni zjawisko to występuje w ograniczonej skali, szeroko zaznacza się natomiast przekroczenie tła geochemicznego Cu, Pb i As. W odniesieniu do innych metali, jak Zn, Cd, Hg, Co, Ni, stwierdza się natomiast przekroczenie tła geochemicznego, przy czym wartości średnie mieszczą się na poziomie przyjętym za dopuszczalny dla gleb naturalnych.

Uznając niekorzystne, a nawet degradujące oddziaływanie przemysłu miedziowego na środowisko, w tym koncentrację metali ciężkich w warstwie powierzch-

niowej, należy dążyć do obiektywnej oceny procesów zachodzących w środowisku, uznanie natomiast „an mass” obszaru Legnicko-Głogowskiego za zagrożony ekologicznie wydaje się jednostronne a kryteria oceny niejednoznaczne.

LITERATURA

- CIEĆKO Z. (1992), *Badania nad zawartością mikroelementów w glebie woj. suwalskiego*, VII Sympozjum – mikroelementy w rolnictwie, Wrocław.
- KABATA-PENDIAS A, PENDIAS H. (1993), *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Warszawa, PWN.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., WITEK T. (1993), *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa*, Puławy, IUNG.
- KIJEWSKI P. (red.), (1994), *Atlas geochemiczny obszaru górnictwa rud miedzi*, praca niepublikowana, CBPM Cuprum.
- LIS J. (1993), *Atlas geochemiczny okolic Warszawy, skala 1:100 000*, Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- MASON B. (1966), *Principles of geochemistry*, New York, London, Sydney.
- ROSZYK E., ROSZYK S. (1975), *Wpływ hutnictwa miedzi na niektóre właściwości gleb i skład chemiczny roślin uprawnych*, Roczn. Gleboznaw., t. 26, z. 3.

Kijewski P., (1995), Occurrence of heavy metals in the Middle Oder Region in the zone of copper industry influence, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 47–54 (Polish text)

In the area of Polish copper mining and metallurgy activity, intensive transformation of the local environment has taken place resulting in increased concentration of Cu, Pb, and As in the soil. An objective evaluation of the magnitude of changes was done by comparing the concentration of these metals in the soil with the geochemical background. It was shown that a general opinion suggesting total environmental destruction of the Legnica-Głogów Region is unfounded and controversial.

El-Sayed A. ABDEL-AAL*

POSSIBILITY OF UTILIZING EGYPTIAN DOLOMITE ORES FOR PRODUCTION OF MAGNESIUM OXIDE BY ACID LEACHING

Egyptian dolomite ores from Gebel Ataqa, Suez and Khaboba, Sinai deposits were leached with nitric acid and ammoniated to produce magnesium hydroxide which was next calcined to magnesium oxide. Calcium and ammonium nitrates containing about 19%N were obtained as a by-product which can be used as a fertilizer. The temperatures of reaction were 60 and 55 °C, times of reaction were 2.5 and 2.0 hours, and mole ratios of nitric acid to calcium and magnesium oxides were 1.10 and 1.05 for the Gebel Ataqa and Khaboba ores, respectively. The particle size of both ores was ≈ 0.5 mm. The yield of the reaction was near 100% for both dolomite samples. The purity of the produced MgO was about 98%.

INTRODUCTION

The majority of the basic refractory materials consumed in Egypt is imported. The locally produced refractory materials are manufactured from imported dead-burned magnesite because of inavailability of suitable domestic deposits containing high enough content of magnesite. Therefore, the utilisation of dolomite ores, available in Egypt in economic amounts, for the production of MgO used for refractories could be beneficial for the national economy (Girgis 1991).

Many processes have been adapted to recover magnesia from dolomites. Baran et al. 1961 have prepared magnesium oxide (95–98%) from dolomite using nitric acid. The process involved control of both temperature and pH to remove impurities. Calcinated dolomite was added to the nitric acid solution slowly to precipitate magnesium hydroxide while calcium nitrate solution was obtained as a by-product (Beverini 1966). Magnesium hydroxide can also be precipitated by ammonium hydroxide or ammonia gas. The precipitate, after filtration and washing, was calcined at 350–400 °C to give MgO. The filtrate containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and NH_4NO_3 was either evaporated to produce fertilizer containing 25%N or neutralized with NH_3 and carbonated to get pharmaceutical grade CaCO_3 . The filtrate could also be used as liquid fertilizers (Plasil 1983).

*Central Metallurgical Research and Development Institute, P.O.Box 87 Helwan, Cairo, Egypt.

In this paper Egyptian dolomite was leached with nitric acid, then partially neutralized, and centrifuged. The obtained filtrates were ammoniated and the precipitated magnesium hydroxides were filtered, washed, and calcined.

EXPERIMENTAL

Raw materials and apparatus

Dolomite samples from the Gebel Ataqa, Suez and Khaboba, Sinai deposits were supplied by El-Nasr Company for Refractories and Ceramic (SORNAGA). Pure nitric acid containing 58% HNO_3 was used in this study as the leaching agent. The reaction between dolomite samples and nitric acid was performed in a 500 ml round bottom flask placed in a thermostatically controlled water bath. The slurry was mechanically agitated at a rate of 500 r.p.m. The precipitated magnesium hydroxide was filtered and washed under vacuum in a Buchner-type filter using polypropylene filter cloth of 200 mesh size.

Procedure

The predetermine the amount of dolomite ore was added gradually with constant agitation to the nitric acid solution in the reaction vessel. After the elapse of the reaction time, the slurry was partially ammoniated adding ammonium hydroxide solution to pH 8.5 and centrifuged to remove silica, ferric hydroxide, and insolubles. The clear solution was analysed for MgO and CaO contents, then the solution was further ammoniated to pH 11.5 for precipitation of magnesium hydroxide which was filtered and washed three times. The filtrate was evaporated and the produced solid was dried and analyzed for total N content.

In industry, the filtration rate is expressed as tonnage of MgO produced per square meter per day. So, the same expression is used to express the filtration rate applying the following equation:

$$\text{Filtration rate} = C \cdot 40.32 \cdot F / (T \cdot 58.32)$$

Where:

C – weight of dry magnesium hydroxide cake, g

$\frac{40.32}{58.32}$ – chemical factor for converting $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to MgO

F – filtration rate factor related to effective filter area in m^2 and conversion of g to tonne and seconds to days

T – total times of filtration, washings and drying in seconds.

RESULTS

I. Characterisation of dolomite ores

Chemical and sieve analyses of the dolomite ore samples from the Gebel Ataqa, Suez and Khaboba, Sinai areas were performed and given in Tables 1 and 2. From Table 1, it is obvious that Suez dolomite contains more MgO (21.6%) than Sinai dolomite (17.5%). In addition, Suez dolomite contains low level of impurities such as Fe_2O_3 and SiO_2 . Table 2 shows the particle size distributions of the crushed ores. The results reveal that the Suez and Sinai dolomite ores contain 13.8 and 11.1% of fine fraction (-0.5 mm), respectively.

Table 1. Chemical analyses of the tested dolomite ores

Component, %	Dolomite ore from	
	Gebel Ataqa, Suez	Khaboba, Sinai
CaO	29.40	28.10
MgO	21.60	17.50
Fe_2O_3	0.27	0.81
Al_2O_3	0.10	0.11
SiO_2	0.31	11.15
CO_2	46.70	41.20
Moisture	0.41	0.77
L.O.I., 1000°C	46.90	41.50

Table 2. Sieve analyses of the crushed dolomite ores

Particle size		Suez dolomite			Sinai dolomite		
Mesh*	mm	Wt.%	CaO%	MgO%	Wt.%	CaO%	MgO%
–	–9.52+7.93	15.3	29.6	21.9	18.1	28.5	17.8
–	–7.93+6.35	12.9	29.5	21.7	14.4	28.4	17.8
–3+4	–6.35+4.76	16.7	29.5	21.7	18.4	28.2	17.7
–4+10	–4.76+2.00	20.8	29.4	21.5	25.1	27.2	17.2
–10+18	–2.00+1.00	11.4	29.3	21.3	7.8	28.0	17.3
–18+35	–1.00+0.50	9.1	29.2	21.5	5.1	28.0	17.2
–35	–0.50	13.8	29.2	21.5	11.1	27.9	17.2

* ASTM standard

Table 3. Effect of particle size on CaO and MgO recoveries of tested dolomites

Conditions:

Reaction temperature, °C: 50

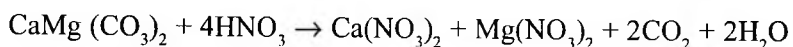
Reaction time, min.: 30

HNO₃ to CaO+MgO ratio: 1.0Concentration of HNO₃, %: 58

Particle size		Recovery, %			
		Suez dolomite		Sinai dolomite	
Mesh	mm	CaO	MgO	CaO	MgO
3 + 4	-6.35 + 4.76	71.8	69.6	71.3	69.2
-4 + 10	-4.76 + 2.00	75.7	72.4	74.9	71.9
-10 + 18	-2.00 + 1.00	79.4	77.1	78.8	76.8
-18 + 35	-1.00 + 0.50	82.1	80.5	81.7	80.3
-35	-0.50	85.2	83.7	84.5	83.6

II. Leaching

Leaching is based on decomposition of the tested dolomites with nitric acid according to the following reaction :



Nitric acid also reacts with some impurities which are present in dolomites. The main factors which affect leaching are: particle size, reaction temperature, reaction time and stoichiometric ratio of nitric acid to CaO and MgO in the ore. These factors were systematically studied on the laboratory scale.

II.1. Effect of particle size

A series of experiments was carried out using different particle sizes of each dolomite ore ranging from about +4.76 mm to -0.5 mm. The experiments were conducted at 50 °C for 30 minutes with 58% HNO₃ and the stoichiometric ratio of HNO₃ to CaO + MgO was as 1:1.

The products obtained were analysed to determine the content of CaO and MgO. Reference was made to the original CaO and MgO in the ores to calculate the CaO and MgO recoveries. The results obtained are given in Table 3. The results show that CaO and MgO recoveries increase with decreasing particle size. This is due to the increase of the number of fine ore particles with higher surface area. The results show that the suitable particle of dolomite ores is -0.50 mm (-35 mesh) which corresponds to 85.2% and 83.7% CaO recoveries and 84.5% and 83.6% MgO recoveries for the Suez and Sinai ores, respectively.

Table 4. Effect of temperature on CaO and MgO recoveries of the tested dolomites

Conditions:

Particle size: 100% -0.5mm

Reaction time, min.: 30

HNO₃ to CaO+MgO ratio: 1.0Concentration of HNO₃, %: 58

Temperature, °C	Recovery, %			
	Suez dolomite		Sinai dolomite	
	CaO	MgO	CaO	MgO
50	85.2	83.7	84.5	83.6
55	87.5	86.6	87.4	86.0
60	98.3	88.1	87.8	86.5
65	89.7	88.4	88.1	86.9
70	90.0	88.7	88.4	87.1

II.2. Effect of reaction temperature

A series of experiments was carried out in the temperature range of 50–70 °C to study the effect of temperature on CaO and MgO recoveries. Lower temperatures increase viscosity and hence decrease reactant ions mobility, and thus lower reaction efficiencies are expected. Higher temperatures lead to the increase of the corrosivity of nitric acid and consequently, high corrosion rate of the industrial units is encountered. The obtained results are given in Table 4. These results reveal that, the CaO and MgO recoveries increase with the increase of temperature. Suitable temperatures are 60 °C and 55 °C for Suez and Sinai dolomites, respectively.

II.3. Effect of reaction time

To study the effect of reaction time on CaO and MgO recoveries, a series of experiments was carried out at the same conditions mentioned above except 60 °C and 55 °C temperatures for Suez and Sinai dolomites, respectively, for different periods of time (0.5–3.0 hours). The obtained results are given in Table 5. The results reveal that the CaO and MgO recoveries increase with the increase of reaction time. The suitable reaction times are 2.5 and 2.0 hours for Suez and Sinai dolomites, respectively. The increase of the reaction time to 3 hours does not profoundly increase the CaO or MgO recovery (max. 0.5% increase).

II.4. Effect of nitric acid to CaO+MgO ratio

The effect of nitric acid to CaO and MgO ratio in the dolomite ores was studied by carrying out a series of experiments in which the ratio of HNO₃: CaO +

Table 5. Effect of reaction time on CaO and MgO recoveries of the tested dolomites

Conditions:

Particle size: 100% -0.5mm

HNO₃ to CaO+MgO ratio:1.0Concentration of HNO₃, %: 58

Reaction time,hr	Recovery, %			
	Suez dolomite at 60 °C		Sinai Dolomite at 55 °C	
	CaO	MgO	CaO	MgO
0.5	89.3	88.1	87.4	86.0
1.0	92.0	90.9	91.9	90.4
1.5	94.7	93.6	95.6	93.8
2.0	96.8	96.1	98.8	98.7
2.5	98.2	98.0	99.1	99.0
3.0	98.4	98.1	99.3	99.2

MgO varies from 1.00 to 1.20. The obtained results are given in Table 6. The results reveal that the increase of HNO₃ acid stoichiometry leads to increase of CaO and MgO recoveries reaching 99.8% and 99.7% for Suez dolomite at 1.10 ratio and 99.6% and 99.4% for Sinai dolomite at 1.05 ratio, respectively. The increase of the stoichiometry to 1.20 has no significant effect on the CaO and MgO

Table 6. Effect of HNO₃ acid stoichiometry on CaO and MgO recoveries of the tested dolomites

Conditions:

Particle size: 100% - 0.5mm

Concentration of HNO₃: 58%

Suez dolomite

Sinai dolomite

Reaction temperature : 60 °C

55 °C

Reaction time : 2.5 hour

2.0 hours

Stoichiometry*	Recovery, %			
	Suez dolomite		Sinai dolomite	
	CaO	MgO	CaO	MgO
1.00	98.2	98.0	98.8	98.7
1.05	99.1	98.9	99.6	99.4
1.10	99.8	99.7	99.7	99.6
1.15	99.9	99.8	99.7	99.6
1.20	99.9	99.9	99.8	99.6

* Mole ratio of HNO₃ acid to total CaO and MgO.

Table 7. Optimum conditions of HNO₃ acid leaching

Conditions and results	Value	
	Suez dolomite	Sinai dolomite
Particle size	100% – 0.5 mm	100% – 0.5 mm
Temperature, °C	60	55
Reaction time, hr	2.5	2.0
HNO ₃ acid stoichiometry	1.10	1.05
CaO recovery	99.8%	99.6%
MgO recovery	99.7%	99.4%

recovery. It is worth mentioning that the reaction efficiency is 100% and there are some CaO and MgO losses in the residue.

II.5. Leaching parameters

The conditions and the obtained results for decomposition of the dolomite ores with nitric acid are summarized in Table 7. The obtained CaO and MgO recoveries are 99.8% and 99.7% for Suez dolomite and 99.6% and 99.4% for Sinai dolomite, respectively.

III. Filtration

After leaching, the slurry was partially neutralized to pH 8.5 using ammonia solution (25%) and then centrifuged to remove ferric hydroxide, silica, and insoluble materials. The percentage of solids removed was about 1.5% and 13% for Suez and Sinai dolomites, respectively. The clear liquors are ammoniated to pH 11.5 for precipitation of Mg(OH)₂. The precipitates were filtered and washed three times. The following filtration and washing conditions were applied:

Type of filter: Buchner-type funnel	Diameter of filter: 7.4 cm
Filter area: 43 cm ²	Filter cloth: Polypropylene
Aperture of filter cloth: 200 mesh	Temperature of slurry: 50 °C
Temperature of wash water: 50 °C	Washing: 3 times
Number of filter cloth layers: 2	Volume of wash water: 100 ml

III.1 Effect of cake thickness

A series of filtration runs was carried out at different cake thicknesses of produced magnesium hydroxide slurries. The pressure difference applied was 500 mm Hg.

The results obtained are given in Table 8. The results reveal that filtration rates of magnesium hydroxide slurries produced from Suez and Sinai dolomites are 0.7 and 0.5 tonne MgO/m²/day at 15 mm cake thickness. A high filtration rate

Table 8. Effect of cake thickness on filtration rates of Suez and Sinai slurries

Conditions:

Pressure difference: 500 mm Hg

Cake thickness mm	Filtration rate, tonne MgO/m ² /day		%CaO in dry cake*	
	Suez dolomite	Sinai dolomite	Suez dolomite	Sinai dolomite
5	1.1	0.9	2.0	2.3
10	0.9	0.7	1.4	1.6
15	0.7	0.5	0.8	1.1
20	0.5	0.3	0.7	1.1
25	0.4	0.2	0.7	1.0

* After calcination at 400°C

using Suez dolomite is related to low CaO/MgO ratio in the ore (1.36 compared with 1.61 in Sinai dolomite). The dissolved calcium nitrate increases the viscosity of the solution and hence decreases its filtrability (Cate 1970). The viscosity of Suez and Sinai filtrates is 5.6 and 7.2 cP at 35 °C. Lower cake thickness results in cracking and channeling of the cake which offer a preferential passage to the wash water without efficient washing. Consequently, the percentage of CaO remaining in the magnesium hydroxide cake increases at lower cake thickness.

III.2. Effect of pressure difference

Two series of filtration runs were carried out under different pressure differences for Suez and Sinai dolomites. The applied pressure difference ranged from 500 to 600 mm Hg. The results obtained are graphically represented in the Figure 1. The results reveal that the filtration rate is a linear function of the applied pressure difference for the two samples. This means that the formed cakes are practically incompressible under the applied conditions. The achieved optimal pressure difference is 600 mm Hg which gives the highest filtration rates (1.0 and 0.85 tonne

Table 9. Multi-stage washing of Suez and Sinai magnesium hydroxide cakes

Washing stage	%CaO in cake*		Washing efficiency,%	
	Suez dolomite	Sinai dolomite	Suez dolomite	Sinai dolomite
1	2.5	2.9	75	74
2	1.4	1.7	86	85
3	0.7	0.9	93	92
4	0.6	0.8	94	93
5	0.5	0.7	95	94

* After calcination at 400 °C

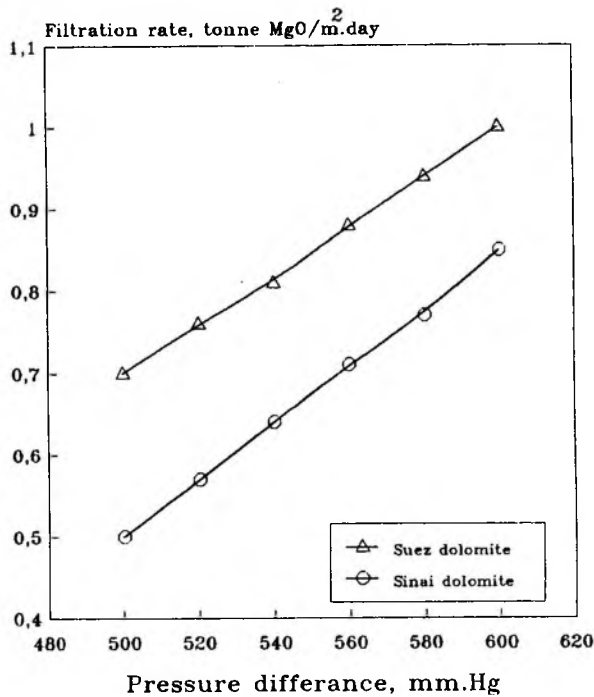


Figure 1. Effects of pressure difference on filtration rates of Suez and Sinai magnesium hydroxide slurries

MgO/m² day for Suez and Sinai dolomites, respectively. Higher pressure difference (> 600 mm Hg) results in boiling the filtrate. The percentage of CaO retained in the Suez and Sinai calcinated magnesium hydroxide samples is 0.7 and 0.9%, respectively.

III.3. Effect of washing stages

Five successive washing stages were separately applied on both samples. The results obtained are given in Table 9. The results show that the two dolomite samples behave similarly during the washing stages. It is clear that the 4th and 5th washing stages did not lead to significant washing out of the residual CaO, therefore, it is sufficient to wash the cake only three times.

IV. Quality of Products

The produced magnesium hydroxide samples were calcined at 400 °C for two hours and chemically analyzed. The results are given in Table 10 and compared with the specifications of MgO used in refractories (Morsi 1985). The results show that, the specifications of produced MgO samples are within the industrial limits. Also, the spent liquors containing calcium and ammonium nitrates were concen-

Table 10. Chemical analyses of magnesium oxide samples compared with the industrial limits

Constituent, %	MgO produced		Industrial limits*
	Suez dolomite	Sinai dolomite	
MgO	98.4	97.8	> 93
CaO	0.7	0.9	< 2.24
Fe ₂ O ₃	0.08	0.18	< 1.72
Al ₂ O ₃	0.19	0.20	—

* For refractories (Morsi, 1985).

trated by evaporation and crystallized by cooling. The obtained samples were chemically analyzed for total N. The total nitrogen percentages in produced fertilizers are 19.4 and 18.5 from Suez and Sinai dolomites, respectively.

CONCLUSION

Leaching of Suez and Sinai dolomites with nitric acid was applied. The leaching conditions are temperature 60 °C and 55 °C, reaction time 2.5 hr and 2.0 hr and nitric acid stoichiometry 1.10 and 1.05 for Suez and Sinai dolomites, respectively. Recovery values of about 99% were achieved. The produced Suez and Sinai magnesium hydroxide samples were filtered at rate of 1.00 and 0.85 tonne MgO/m²day, respectively. The purity of produced MgO is about 98% which is suitable for refractories.

REFERENCES

- BEVERINI R. (1966), Fr. Patent 1, 447, 210.
- CATE W.E., DEMING M.E (1970), *Muscle Shoals, Ala.*, J. Chem., Eng. Data, Vol. 15. No. 2, 290–295.
- GIRGIS L.G. (1991), *Utilization of Egyptian Talc-Magnesite and Dolomite Raw Materials for the Production of Some Types of Basic Refractories*, National Research Center, Progress Report No. 1, Submitted to the Egyptian Academy of Scientific R. and Tech.
- BARAN K., BIELECKI W., LUC E. (1961), *Przemysł Chem.*, 40, 653–656.
- MORSI M.B. (1985), *Physico-Chemical Studies on the Recovery of High Quality Magnesia From Egyptian Dolomitic Ores*, Ph. D. Thesis, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo.
- PLASIL J., KRAFT J. (1983), *Decomposition of Natural Magnesium-Containing Raw Materials and Intermediates by Nitric Acid*, Czech. C S. 203, 216 C cl. C 01 F S 100.

Abdel-Aal E. A., Możliwości wykorzystania egipskich rud dolomitowych do produkcji tlenku magnezu ługowaniem kwaśnym, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 55–65 (English text)

Rudy dolomitowe z Suez (Gebel Ataq) oraz z Synaju (Khaboba) były ługowane kwasem azotowym i amoniakiem w celu uzyskania wodorotlenku magnezu, który był następnie kalcynowany do tlenku. Jako półprodukty otrzymano azotany wapnia i amonu zawierające około 19% azotu, które mogą być użyte jako nawozy sztuczne. Temperatura reakcji wynosiła 60 i 55 stopni Celsjusza, a czas reakcji wynosił 2,5 i 2 godziny. Stosunki molowe kwasu azotowego do tlenków wapnia i magnezu były odpowiednio 1.10 i 1.05 dla surowców z Gebel Ataq i Khaboba, a rozmiar ziarn w obu rudach był –0.5 mm. Wydajność reakcji była bliska 100% dla obu próbek dolomitowych. Czystość otrzymanego MgO wynosiła 98%.

Władysława MULAŁAK*, Dorota WAWRZAK**

ŁUGOWANIE SIARCZKU NIKLU (NiS) W ROZTWORACH SOLI ŻELAZA(III)

Badano charakterystyki procesu ługowania syntetycznego polidispersyjnego NiS w kwaśnych roztworach chlorku i siarczanu żelaza(III). Stwierdzono, iż roztwór chlorkowy jest znacznie bardziej efektywnym czynnikiem ługującym NiS niż roztwór siarczanowy. Po 5 godzinach prowadzenia procesu w roztworach chlorkowych uzysk roztworzonego nikiu jest o rząd wyższy od uzysku osiąganego w roztworach siarczanowych żelaza(III) i wynosi 51%. Dodatek jonów miedzi(II) do roztworów chlorkowych katalizuje proces roztwarzania NiS. Produktem końcowym utleniania jonów siarczkowych jest siarka elementarna.

1. WPROWADZENIE

Siarczek nikiu (NiS, mileryt) występuje w przyrodzie w ilościach niewielkich. Jest on jednak produktem pośrednim w procesie ługowania Ni₃S₂ kwasem siarkowym (Gerlach et al. 1970; Kanome et al. 1987), chlorkiem żelazowym (Ghali i Girard 1978), kwasem azotowym (Mulak 1985; 1987a; 1987b) oraz kwaśnymi roztworami dwuchromianu (Mulak 1992). Ponadto, w postaci NiS wytrącany jest nikiel z roztworów po kwaśnym ługowaniu rud laterytowych (Jha et al. 1983).

Wcześniej opublikowane wyniki badań dotyczyły ługowania NiS w wodnych roztworach silnych utleniaczy, takich jak kwas azotowy (Björling i Mulak 1976) oraz kwaśne roztwory dwuchromianów (Mulak 1983).

Celem prezentowanej pracy było rozeznanie możliwości ługowania syntetycznego NiS w wodnych roztworach chlorku oraz siarczanu żelaza(III) z punktu widzenia technologicznego zastosowania tego procesu.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

NiS otrzymano na drodze bezpośredniej syntezy stechiometrycznych ilości nikiu i siarki elementarnej (Mulak 1983). Do badań stosowano polidispersyjny NiS o

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

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

wielkości ziaren $< 63 \mu\text{m}$. Analiza chemiczna syntetycznego materiału na zawartość niklu i siarki wykonana metodą wagową (nikiel strącano jako kompleks z dimetyloglioksymem, siarkę oznaczono w postaci BaSO_4) wykazała zawartość 64,59% Ni oraz 35,41% S (wobec odpowiednich teoretycznych zawartości 64,68% i 35,32%). Zarówno skład chemiczny otrzymanego materiału, jak i jego struktura wyznaczona rentgenograficznie, odpowiadają występującemu w przyrodzie minerałowi milerytowi NiS.

Proces ługowania prowadzono w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Kolba była umieszczona w termostacie. Do doświadczeń stosowano odczynniki czystości analitycznej (cz.d.a.). W każdym doświadczeniu do kolby wprowadzano 400 cm^3 roztworu ługującego. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, stabilizowanej z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$, do roztworu dodawano 0,2 g NiS i uruchamiano mieszadło, o ustalonej szybkości wirowania 600 obr/min. Podczas ługowania, które każdorazowo trwało 5 godzin, z kolby reakcyjnej pobierano 6 próbek roztworu o objętości 1 cm^3 każda w celu oznaczenia stężenia niklu metodą absorbcyjnej spektroskopii atomowej. Stężenie jonów Fe(III) oznaczano miareczkowo (chromianometrycznie).

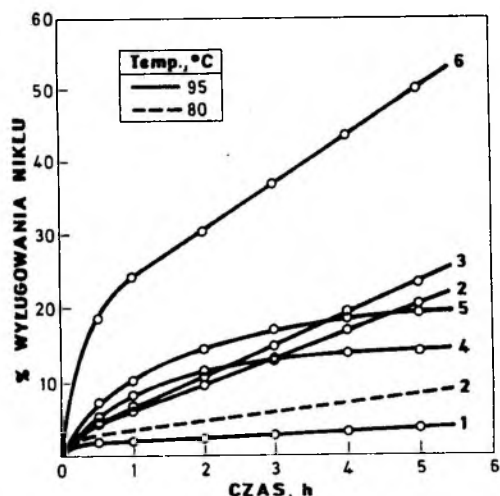
Skaningowe zdjęcia powierzchni ziaren oraz mikroanalityczne oznaczenia rentgenowskie przed i po ługowaniu wykonano mikroskopem analizującym Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Ługowanie w roztworach chlorkowych

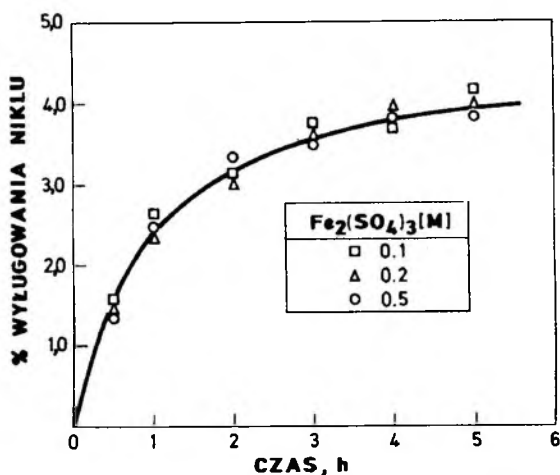
Dostępne dane literaturowe dotyczące kwaśnego ługowania siarczków metali jednoznacznie sugerują, że chlorek żelaza(III) jest efektywniejszym czynnikiem ługującym niż siarczan żelazowy (Dutrizac i MacDonald 1974; Dutrizac 1994). Jest to prawdopodobnie spowodowane lepszą rozpuszczalnością chlorków metali w wodnych roztworach w porównaniu do siarczanów, jak również możliwością tworzenia się chlorkowych kompleksów metali.

Na rysunku 1 zilustrowano efektywność wyługowania niklu z NiS w zależności od czasu ługowania dla różnych kompozycji roztworów chlorkowych złożonych z HCl, FeCl_3 , CuCl_2 i NaCl. Jak widać, najlepsze rezultaty ługowania NiS uzyskano dla roztworu $\text{FeCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{NaCl}$. Dodatek jonów miedzi(II) do roztworu chlorku żelaza(III) powoduje zwiększenie stopnia wyługowania niklu z 20,0 do 51,1% (porównaj krzywe 5 i 6). Z charakterystyk przedstawionych na rys.1 wynika również, że w roztworach chlorkowych żelaza(III) oraz miedzi(II) nie obserwuje się efektu hamowania procesu ługowania w czasie, jak w przypadku nieobecności jonów Cu(II) (porównaj krzywe 2, 3 i 6). Jony miedzi(II) dodane do roztworów chlorkowych jonów żelaza(III) pełnią rolę katalizatora. Wymiana elek-

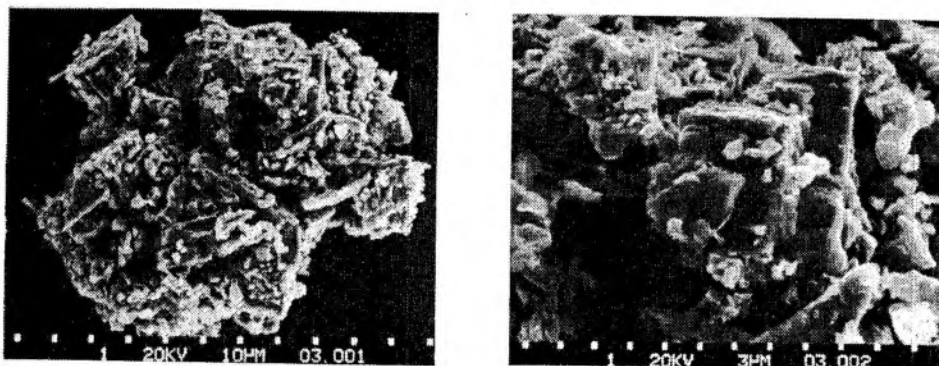


Rys. 1. Krzywe kinetyczne ługowania NiS w roztworach chlorkowych 1 – 1M HCl, 2 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl, 3 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl + 2M NaCl, 4 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 5 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 6 – 0,2M CuCl₂ + 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl
 Fig. 1. Kinetics curves of NiS leaching in chloride solutions 1 – 1M HCl, 2 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl, 3 – 0,2M CuCl₂ + 1M HCl + 2M NaCl, 4 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 5 – 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl, 6 – 0,2M CuCl₂ + 0,2M FeCl₃ + 1M HCl + 2M NaCl

tronów pomiędzy jonami siarczkowymi a jonami Cu(II) następuje bardzo szybko, znacznie szybciej niż z jonami Fe(III). Z kolei, powstający jon Cu(I) jest ponownie utleniany do Cu(II) przez jony Fe(III). A zatem jony Cu(II) bezpośrednio uczestniczą w procesie utleniania jonów siarczkowych do siarki elementarnej dobitnie go przyspieszając.



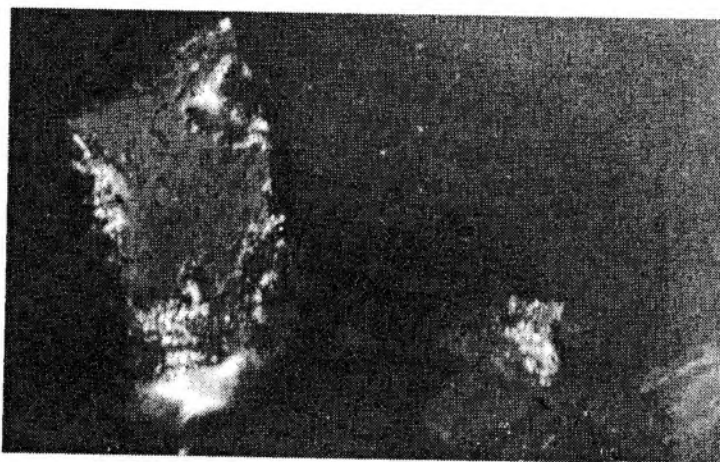
Rys. 2. Wpływ stężenia siarczanu żelaza(III) na ługowanie NiS w temperaturze 95 °C
 Fig. 2. Effect of concentration of ferric sulphate on leaching of NiS at 95 °C



Rys. 3. Skaningowy obraz mikroskopowy ziarna NiS po 5 godzinnym ługowaniu w roztworach chlorkowych (warunki ługowania jak dla krzywej 6 na rys. 2) a) x810; b) x3200

Fig. 3. SEM photograph of NiS grain after a five hours leaching in chloride solutions (leaching conditions as for curve 6 in Fig. 2) a) x810; b) x3200

Na rys.3a i 3b przedstawiono skaningowe zdjęcia ziaren NiS przed ługowaniem, natomiast na rysunku 4 ziarna NiS po 5 godzinach ługowania w roztworach chlorkowych jonów żelaza(III) i miedzi(II). Powierzchnia ziaren pokryta jest granulkami siarki elementarnej w sposób nierównomierny. Obecność siarki jako końcowego produktu utleniania jonów siarczkowych została potwierdzona metodami analizy chemicznej oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Nierównomierne pokrycie powierzchni ziaren NiS siarką elementarną, powstającą w czasie ługowania, potwierdził również obraz mikroskopowy zglądu ziarna wykonany z pomocą mikroskopu optycznego.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy zglądu wylugowanych ziaren NiS (warunki ługowania jak dla krzywej 6 na rys. 2); x500

Fig. 4. Microscopic photograph of the cross-section of leached NiS grains (leaching conditions as for curve 6 in Fig. 2); x500

Ługowanie w roztworach siarczanowych

Wstępne próby ługowania NiS wykonano w 0,1M roztworze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zakwaszonym 1M H_2SO_4 w temperaturach od 300 do 90 °C. Stwierdzono bardzo niski stopień wyługowania niklu, po 5 godzinach prowadzenia procesu do roztworu przechodziło tylko ok. 5% niklu.

W celu zbadania wpływu stężenia jonów Fe(III) na efektywność ługowania w roztworach siarczanowych wykonano serię ługowań w temperaturze 95 °C, w zakresie stężeń od 0,1 do 0,5 mola Fe(III)/dm³ w środowisku 1M H_2SO_4 . Wyniki przedstawiono na rys. 2. Jak wynika z prezentowanych krzywych proces ługowania niklu przebiega opornie i bardzo powoli. Po pierwszej godzinie ługowania do roztworu przechodzi zaledwie 2,5% niklu. Wydłużenie czasu ługowania do 5 godzin powoduje niewielki wzrost stopnia wyługowania do ok. 4–5%.

Podwyższenie stężenia H_2SO_4 w roztworze do 5M, podobnie jak i pięciokrotne zwiększenie stężenia $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, nie wpływa istotnie na uzysk niklu. Można zatem stwierdzić, że nawet w podwyższonej temperaturze (95 °C) w roztworach siarczanowych w badanym zakresie stężeń H_2SO_4 (1–5M) oraz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,1–0,5M) proces ługowania Ni z NiS praktycznie nie zachodzi.

4. PODSUMOWANIE

W świetle otrzymanych wyników roztwory chlorkowe żelaza(III) okazują się znacznie bardziej efektywne w ługowaniu NiS niż roztwory siarczanowe. Po pięciu godzinach prowadzenia procesu stopień wyługowania niklu w roztworach chlorkowych jest około dziesięciokrotnie wyższy i osiąga poziom 51%. Ponadto roztwory chlorkowe umożliwiają wykorzystanie katalitycznego działania jonów Cu(II), w przeciwieństwie bowiem do roztworów siarczanowych, w tych roztworach szybkoodwracalna para redoksova Cu(II)/Cu(I) jest stabilna. Produktem końcowym utleniania jonów siarczkowych jest siarka elementarna, która pokrywa powierzchnię ługowanego NiS w sposób wyraźnie nierównomierny. Badania nad szczegółowym poznaniem mechanizmu i kinetyki procesu ługowania NiS roztworami soli żelazowych są kontynuowane.

LITERATURA

- BJÖRLING G., SEC C. (1976), *Kinetics of NiS leaching in nitric acid solution*, Trans. Inst. Min. Metall., 85, 98–101.
- DUTRIZAC J.E. (1994), *The leaching of silver sulphide in ferric ion media*. Hydrometallurgy, 35, 275–292.
- DUTRIZAC J.E., MacDONALD R.J.C. (1974), *Ferric ion as a leaching medium*, Mineral. Sci. Eng., 6, 59–100.
- GERLACH J., PAWLEK F., RICTESEL H. (1970), *Pressure leaching of nickel sulphides*. Erzmetall., 23, 486–492.

- GHALI F.L., GIRARD B. (1978), *Ferric chloride leaching of nickel sulphide concentrates*, Hydrometallurgy, 3, 355–371.
- JHA M.C., CARLBERG J.R., MEYER G.A. (1983), *Hydrochloric acid leaching of nickel sulphide precipitates*, Hydrometallurgy, 9, 349–369.
- KANOME O., ABE H., OKUWAKI A., OKABE T. (1987), *Sulphuric acid oxygen pressure leaching of Ni_3S_2 prepared by a wet process*, Hydrometallurgy, 19, 1–9.
- MULAK W. (1983), *Kinetics of dissolution of synthetic millerite (β -NiS) in acidic potassium dichromate solutions*, Hydrometallurgy, 11, 79–89.
- MULAK W. (1985), *Kinetics of dissolution of synthetic heazlewoodite (Ni_3S_2) in nitric acid solution*, Hydrometallurgy, 14, 67–81.
- MULAK W. (1987a), *Silver ion catalysis in nitric acid dissolution of Ni_3S_2* , Hydrometallurgy, 18, 195–205.
- MULAK W. (1987b), *The catalytic action of cupric and ferric ions in nitric acid leaching of Ni_3S_2* , Hydrometallurgy, 17, 201–214.
- MULAK W. (1992), *Kinetics of dissolution of Ni_3S_2 in acidic potassium dichromate solutions*, Hydrometallurgy, 28, 309–322.
- THORNHILL P.G., WIGSTOL E., WEERT G. van (1971), *The Falconbridge matte leach process*, J. Metals, 23, 13–18.

Mulak W., Wawrzak D., (1995), Leaching of nickel sulphide in solutions of ferric salts, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 67–72 (Polish text)

The leaching of synthetic polydisperse NiS in ferric chloride and ferric sulphate acidic solutions was investigated. It has been found that ferric chloride solution is much more efficient in the leaching of NiS than ferric sulphate solution. After a five hour leaching with the ferric chloride the removal of nickel reaches 51% and is about ten times higher than that with the ferric sulphate solution. Copper(II) ions added to the chloride leaching solution act as catalyst in dissolution of NiS. The elemental sulphur is the final product of oxidation of sulphide ions.

I.A. IBRAHIM*, E.A. ABDEL-AAL*, N.A. EL-SAFETY*, A.K. ISMAIL*

HYDROMETALLURGICAL BENEFICIATION OF MANGANESE ORE FROM SINAI

High grade manganese ore constitutes up to 30% of the feed stock of welding flux (calculated as MnO_2). The Fe and S contents in the ore should not exceed 1.7% and 0.02%, respectively. The available medium grade Mn ore from Sinai used in this study contains about 7% Fe and 0.4% S which renders it unsuitable for this purpose.

Magnetic separation of the ore is not an economical method for the removal of these deleterious elements due to the complex nature of the ore. It was found that direct leaching of the ore with sulphuric acid is an effective method to reduce Fe content to the required limit, S being removed by successive washing. The leaching process as systematically studied and the optimal conditions were achieved. Consequently, pilot plant production was carried out using a 600 dm³ capacity reactor. The process is successful in reducing the Fe and S contents to satisfactory limits of 1.6% and 0.019%, respectively.

INTRODUCTION

Natural high grade manganese ores (82% MnO_2) are used in the manufacture of welding fluxes. The presence of Fe_2O_3 in the manganese silicate welding fluxes influences the arc stability, viscosity and penetration properties of the welding fluxes (Schwemmer et al., 1978). The ore should contain less than 2.5% Fe_2O_3 and 0.02% S. In Egypt, appreciable amounts of such ore were imported by welding flux producers as the local manganese ores contain high iron admixtures. Several trials were made to remove iron from local ores by physical processes, e.g. magnetic separation (CMRDI, 1989). Removal of iron by reduction followed by magnetic separation was accompanied with appreciable losses of manganese dioxide in the magnetic fraction due to the presence of iron oxide disseminated in the manganese dioxide crystal lattice. The present investigation aims at the removal of iron oxides from the local ore from Sinai with 70% MnO_2 and 11% Fe_2O_3 by a hydrometallurgical process using sulphuric acid.

*Central Metallurgical Research and Development Institute, P.O.Box 87 Helwan, Cairo, Egypt.

EXPERIMENTAL

Material

0.5 t of the medium grade manganese ore from Sinai and commercial grade 98% sulphuric acid supplied by Abu-Zaabal Fertilizer and Chemical Company were used in this study. Magnafloc 350 flocculant of Allied Colloids Co. was used in the settling tests.

Procedure

For ore characterization the sample was ground to - 200 mesh and chemically analysed using the standard chemical analysis procedure (Young, 1971). X-ray diffraction analysis was carried out using AD-500 Siemens diffractometer with Ni-filtered Cu-radiation. Leaching tests were carried out in a 250 cm³ round bottom flask placed in a thermostat. Manganese ore was added gradually to the reaction vessel containing sulphuric acid while stirring. After the elapse of the reaction time, the slurry was filtered on Whatmann filter paper No. 42, washed thoroughly with distilled water till free of acidity, dried and analysed for iron content. Settling was also examined with and without the addition of flocculant using a 500 cm³ measuring cylinder. Pilot plant production was carried out in a 600 dm³ rubber-lined tank. Heating was effected by silica-coated immersion heaters connected to temperature control unit which kept the temperature at 90 °C. The slurry was agitated by side-fixed (angular) agitator (Fig. 1). After the elapse of the reaction

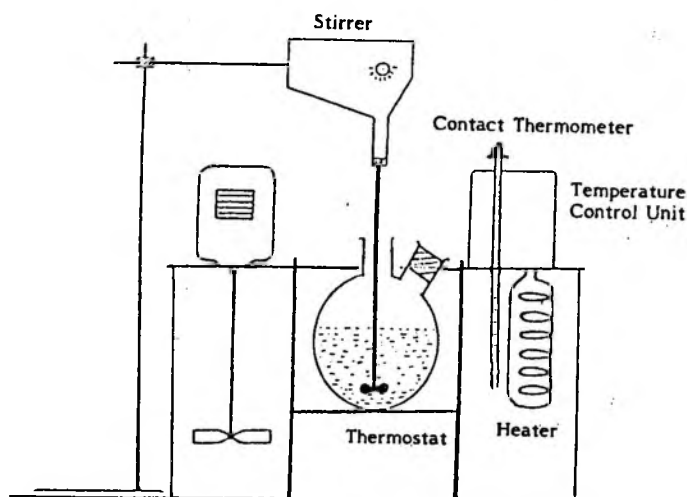


Fig. 1. The reaction system

time, the slurry was transferred to three settling tanks arranged in cascade system. The solid was washed with water by settling and decantation till free of acidity. The washed thick slurry was transferred by a slurry pump to a vacuum filtration system which consisted of a rotary drum filter, receiving tank and vacuum pump. The product was finally dried at 110 °C in a pilot shelf drier.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Characterization of the Manganese Ore Sample

The ore contained: MnO₂ (70.30%), Fe₂O₃ (10.35%), SiO₂ (1.65%), P₂O₅ (2.28%), Al₂O₃ (1.05%), MgO (0.10%), CaO (4.95%), S (0.32%). The chemical analysis of the sample, shows that the manganese ore sample was a medium grade material with high contents of impurities, mainly, Fe₂O₃, CaO, S and P.

X-ray diffraction data showed that the ore is composed mainly of pyrolusite admixed with small amounts of hydrated iron oxide FeOOH and dolomite CaMg(CO₃)₂.

2. Leaching

a) Effect of H₂SO₄ concentration

To determine the effect of acid concentration on iron removal, a series of experiments was carried out at 90 °C for 2 hours using different acid concentrations (20–40%) at 13 weight percent of solid. It can be noticed from Table 1 that increasing acid concentration from 20% to 30% decreases the iron content in the sample from 2.7% to 2.29%. Further increase in acid concentration does not lead to a pronounced decrease of the iron content, therefore, the optimal acid concentration is 30%.

b) Effect of temperature

A series of experiments was performed using 30% sulphuric acid for 2 hours at 13% solids content and at different reaction temperatures to know the effect of

Table 1. Effect of acid concentration on the removal of iron in the pyrolusite sample. Initial Fe content was 7.28%

Acid concentr., %	Fe, %	Iron removal
20	2.70	62.9
30	2.29	68.5
40	2.19	69.9

temperature on the removal efficiency of iron. It can be noticed from Table 2 that the increase of temperature increases the extent of iron removal reaching its maximum equal to 68.54% at 90 °C at which the remaining iron content is 2.29%.

Table 2. Effect of temperature on the removal of iron from the pyrolusite sample.

Conditions: 2 hours, 30% H_2SO_4 , 13% solids content. Initial Fe content was 7.28%

Temperature, °C	Fe, %	Iron Removal, %
70	3.57	50.99
80	3.13	57.06
90	2.29	68.54

the time of leaching reaching about 1% iron content after 8 hours. It may be noticed also that after 6 hours the iron content is 1.56% which is practically acceptable for welding flux production. Therefore, the optimal duration time of leaching is 6 hours.

d) Effect of solids content

A series of experiments was performed at 90 °C using 30% acid, each time for 6 hours at different solids contents (13–20%) to determine the effect of solid content on the extent of iron removal. Table 4 shows that increasing solid content decreases the efficiency of iron removal due to the decrease of the amount of 30% sulphuric acid. From the mentioned results it is noticed that the dissolution of iron from manganese ore is largely dependent on temperature and duration time of leaching.

e) Optimisation of the leaching process

A maximal iron removal of 78.57% is achieved under the following conditions: acid concentration 30%, temperature 90 °C, time of leaching 6 hours, solids content 13%. Under these conditions Fe_2O_3 content in the pyrolusite sample decreased from 10.35% to 2.23%.

c) Effect of leaching time

A series of experiments was carried out at 90 °C using 30% acid at 13% solid content for different times of leaching (2–8 hours) to show the effect of the time on the extent of iron removal. Table 3 shows that iron removal from the treated sample is significantly increased by increasing

Table 3. Effect of duration of leaching on the iron removal from pyrolusite sample.

Conditions: 90 °C, 30% acid, 13% solids content. Initial Fe content was 7.28%

Time, hr	Fe, %	Iron removal, %
2	2.29	68.54
3	2.05	71.84
4	1.91	73.76
6	1.56	78.57
8	1.00	86.26

Table 4. Effect of solid content on the removal of iron from pyrolusite sample.

Conditions: 90 °C, 6 hours, 30% acid. Initial Fe content was 7.28%

Solid content, %	Fe, %	Iron removal, %
13	1.56	78.57
17	2.30	68.41
20	2.48	65.93

3. Solids separation and washing

a) Filtration

Separation of the treated manganese ore from the leaching liquor was performed by vacuum filtration using a Buechner-type funnel filter 9.2 cm in diameter. The filtration was performed at different pressure differences equal to 250, 430 and 600 mm Hg. It was observed that the filtration rate significantly increased from 42 to 102 cm³/min. by increasing the pressure difference from 250 to 430 mm Hg while a further increase in the pressure difference decreased the filtration rate to 90 cm³/min. at 600 mm Hg. At such high pressure difference the manganese cake is compressible; fine particles fill the voids formed between the larger particles thus increasing the cake resistance and consequently decreasing the filtration rate. In general, mentioned filtration rates are very low. Washing the sample till free from acidity required eight washing steps. Filtration and washing processes require long time and large filter area. Thus, it is suggested to study the solid/liquid separation by settling and decantation.

b) Settling and decantation

The results of settling rate measurements indicated that the average settling rate was 0.87 cm/min. without flocculant. The rate increased 4 times (3.5 cm/min.) by using the non-anionic flocculant Magnafloc 350. The optimal dose of the 0.1% flocculant is 5 cm³ for 500 cm³ slurry containing 100 g solid. One cm³ flocculant is required for decantation of 500 cm³ slurry. It was found that the removal of free acidity requires 8 steps which will require (for 500 cm³ slurry) 8 cm³ of 0.1% flocculant and consequently the overall decantation process require 13 cm³ of 0.1% flocculant which is equivalent to 130 g flocculant per ton of the solid.

4. Pilot plant production

A 100 kg sample was leached in a 600 dm³ tank. The calculated amount of water was added followed by gradual addition of the ore using rock feeder while agitating. The required amount of 98% sulphuric acid was gradually added by a dozing pump to obtain 30% acid concentration. The duration time of addition of a batch was 15 min. The temperature of the pulp increased to 90 °C as a result of the heat of the dilution and reaction. This temperature was kept constant with the aid of a silica-coated immersion heater connected to a temperature control unit. After 6 hours the hot slurry was transferred to the three settling tanks (each tank of 200 dm³ capacity), arranged in cascade system. Two dm³ of 0.1% flocculant were added to each settling tank while slowly agitating. The settling rate was about 7 cm/min., i.e. after 10 minutes 2/3 of the pulp in the tank became clear from any suspended particles. The clear liquor was decanted in the three tanks. Fresh water was added to the first tank and agitation was continued for 2 min., after which

about 400 cm³ 0.1% flocculant were added while gently stirring for about 2 min. The clear liquor was decanted and fed to the second settling tank and the process was repeated in the second and third tanks till the attainment of pH 7 in the third tank which is achieved after 8 decantation steps. The thick slurry containing about 50% of the solid was pumped with a slurry pump to the rotary drum filter to decrease the moisture of the ore to about 25% and then it was dried at 110 °C in the shelf dryer. The obtained product contained MnO₂ 84.6%, Fe₂O₃ 2.23%, SiO₂ 1.98%, Al₂O₃ 0.50%, S 0.015%, and P 0.030%. It was noticed from the chemical analysis that R₂O₃ content decreased from 11.5 to 2.7%. The obtained product was tested for the production of welding flux and the results were positive. The suggested flowsheet for the production of pyrolusite with low iron content is shown in Fig. 2.

CONCLUSION

The Fe₂O₃ content in the ore decreased from 10.35% to 2.23% and the MnO₂ content increased from 70% to 84% by leaching with 30% H₂SO₄ at 90 °C for 6 hours at 13% content of the solids. The solids/liquid separation was achieved by

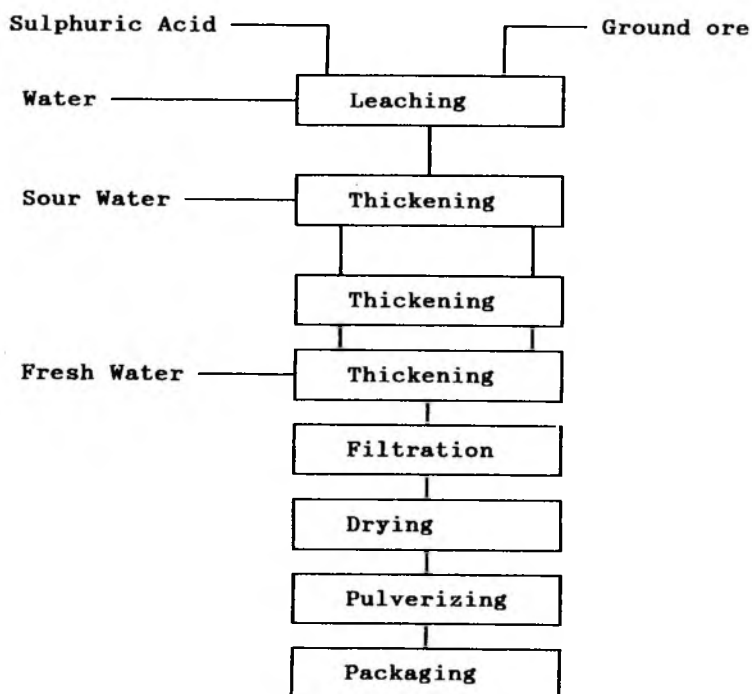


Fig. 2. Block flowsheet for production of pyrolusite sample with low iron content

settling and decantation in 8 steps. The product is suitable as a feedstock for welding flux manufacture.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to Prof Dr. T.R. Boulos of CMRDI for suggesting the problem, unfailing help and fruitful discussion.

REFERENCES

- SCHWEMMER D.D., JANZER H.E., OLSON D.L. (1978), International Conf. Trends in Steels & Consumables for Welding. The Welding Institution, Paper No. 34 Vol. 1, London 13–16 Nov.
- CMRDI (1989), *Beneficiation of a Manganese Ore For Welding Electrodes Production*, Report Presented to Orlicon Co., by CMRDI, Cairo, Egypt.
- YOUNG R. S. (1971), *Chemical Analysis in Extractive Metallurgy*, Charles Griffin & Co., Ltd. London.

Ibrahim I.A., Abdel-Aal E.A., El-Safy N.A., Ismail A.K., (1995), Hydrometalurgiczna przeróbka rud manganowych z Synaju, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29 73–79, (English text)

Otuliny elektrod spawalniczych zawierają do 30 % (w przeliczeniu na MnO) rudy manganowej a zawartość żelaza i siarki w rudzie nie może przekraczać 1,7% Fe i 0,02% S. Surowa ruda z Synaju o średniej zawartości manganu, którą użyto w tych badaniach, zawierała około 7% Fe i 0,4% S, nie nadawała się do tego celu. Separacja magnetyczna nie doprowadziła do ekonomicznego usunięcia tych składników z rudy z powodu jej złożonego charakteru. Stwierdzono, że bezpośrednio ługowanie rudy kwasem siarkowym jest efektywną metodą redukcji zawartości żelaza w rudzie manganowej do wymaganego poziomu, a siarka zostaje usunięta przez wielokrotne wmywanie. Przebadano systematycznie proces ługowania rudy i ustalono warunki optymalne procesu. Na podstawie tych wyników przeprowadzono testy na skalę pilotową w reaktorze o pojemności 600 dm³. Stwierdzono, że ługowanie pozwala na obniżenie zawartości żelaza i siarki do poziomu 1,6% Fe i 0,019% S.

Jan GUŚPIEL*

WPLYW WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH SPIEKANYCH PREPARATÓW ZnO NA KINETYKĘ ICH ROZPUSZCZANIA W STĘŻONYCH ROZTWORACH H₂SO₄

Posługując się preparatami ZnO o zróżnicowanych własnościach fizycznych (gęstość, wielkość ziarn, stopień krystaliczności, przewodnictwo właściwe) regulowanych parametrami spiekania, wyznaczono metodą wirującego dysku szybkość właściwą rozpuszczania tego tlenku w roztworach H₂SO₄ o stężeniu 0,5 M i temp. 0 °C (obszar kinetyki mieszanej i aktywacyjnej). Stwierdzono, że spośród badanych własności fizycznych, dominujący wpływ na przebieg procesu rozpuszczania wywiera wielkość ziarn preparatów ZnO. Wyznaczona doświadczalnie szybkość właściwa badanego procesu spełnia równanie $j=5.8 \cdot 10^{-10} S^{-1/2} + 2 \cdot 10^{-8}$ [mol · cm² · s⁻¹], gdzie S – średnia powierzchnia przekroju ziarna [cm²]. Wzrost rozmiarów ziarn w granicach 2–80 μm obniżał szybkość właściwą rozpuszczania około dziesięciokrotnie, przesuując przebieg procesu z obszaru mieszanej w aktywacyjny.

WPROWADZENIE

Badania kinetyki rozpuszczania tlenków metali w roztworach kwaśnych, poza wiedzą o charakterze podstawowym, dostarczają danych wykorzystywanych między innymi do modelowania i intensyfikacji procesów hydrometalurgicznych. Badania tego typu polegają na ustalaniu etapów kontrolujących szybkość procesu oraz na formułowaniu równań kinetycznych, opisujących szybkość reakcji rozpuszczania w zależności od temperatury i stężenia reagentów. W badaniach wykorzystuje się na ogół układy o uproszczonej geometrii, a szybkość reakcji odnosi do geometrycznej powierzchni czynnej rozpuszczanego materiału. Taki tryb postępowania prowadzi na ogół do zadowalającej zgodności wyników wówczas, gdy najwolniejszym etapem badanego procesu jest dyfuzja substratów lub produktów w fazie ciekłej. Jednakże w pracach wykonywanych dla danego tlenku w obszarze kinetyki mieszanej lub aktywacyjnej, wyniki różnych autorów wykazują znaczne rozbieżności. Nasuwa się przypuszczenie, że różnice te są wywołane różnymi własnościami fizycznymi stosowanych preparatów.

Za cel pracy przyjęto zatem wskazanie tych własności fizycznych, które w przypadku spiekanych materiałów tlenkowych w istotny sposób wpływają na

* PAN, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Kraków, ul. Reymonta 25.

szybkość ich rozpuszczania. Do badań wybrano tlenek cynku, jest to bowiem tlenek o bardzo interesujących własnościach fizykochemicznych (wykazujący między innymi zróżnicowane zdefektowanie własne) (Gerischer 1992; Paul 1992; Maruyama 1992; Ambia 1992), a równocześnie stanowi podstawowy składnik blendy prązonej – materiału wsadowego ługowni w zakładach elektrolizy cynku. Nawiązując do praktyki tych zakładów, a także do przeróbki hydrometalurgicznej odpadów cynkonośnych, roztwarzanie preparatów prowadzono w wodnych roztworach kwasu siarkowego. Kinetykę procesu badano metodą wirującego dysku.

METODYKA BADAŃ

Polikrystaliczne preparaty tlenku cynkowego w postaci pastylek o średnicy ok. 1 cm uzyskano metodą spiekania sprasowanego odczynnika ZnO cz.d.a. firmy Merck, stosując warunki przedstawione w tab.1. Gęstość preparatów wyznaczano metodą hydrostatyczną. Strukturę powierzchni oraz wielkość ziarn obserwowano w obrazach SEI (elektronów wtórnych) mikroskopu skaningowego. Stopień krystaliczności preparatów, wyrażony jako stosunek powierzchni refleksu pochodzącego od płaszczyzny (200) dla ZnO do powierzchni refleksu płaszczyzny (400) dla NaCl, wyznaczano na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich stosując jako substancję wzorcową krystaliczny NaCl, dodawany w ilości 10% wagowych do poszczególnych preparatów ZnO; w obliczeniach wykorzystano refleksy pochodzące od płaszczyzn (200) dla ZnO odpowiadające wartości $d = 1,4071 \cdot 10^{-1}$ nm i (400) dla NaCl ($d = 1,4099 \cdot 10^{-1}$ nm). Parametry sieciowe ZnO obliczone metodą minimalizacji SMM (Smith 1979) były zbliżone z wartościami cytowanymi w literaturze (Kondraszew 1964). Zastosowana preparatyka umożliwiła uzyskanie próbek różniących się między sobą wielkością ziaren (2–80 μm), stopniem krystaliczności (3–24), gęstością (94,8–97,6% gęstości cynkitu równej $5,676 \cdot 10^3$ kg/m³ (Gray 1971)) oraz przewodnością właściwą ($2 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – $5 \text{ M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Przed przystąpieniem do badań kinetycznych pastylki mocowano w odpowiednio ukształtowanej osłonie teflonowej za pomocą żywicy duracrylowej i polerowano. Proces rozpuszczania prowadzono w naczyniu reakcyjnym zawierającym 200 cm³ wodnego roztworu H₂SO₄, stosując zakresy parametrów doświadczenia zapewniające mieszaną lub aktywacyjną kontrolę szybkości procesu (Guśpiel 1993): stężenie kwasu 0,5 mol/dm³, temp. 0 °C, częstość kątową dysku 9–182 rad/s (1,43–29 obr/s). Badania wykonywano w stałej temperaturze i bez dodatkowego wprowadzania kwasu. Stężenie Zn w pobieranych roztworach wyznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Szybkość rozpuszczania j obliczano, dzieląc tangens kąta nachylenia prostej $M_{\text{ZnO}} = f(t)$ obrazującej liczbę moli ZnO w naczyniu reakcyjnym, w funkcji czasu, przez geometryczną powierzchnię czynną pastylki. Prawdopodobieństwo korelacji liniowej funkcji $M_{\text{ZnO}} = f(t)$ każdorazowo prze-

Tabela 1. Warunki przygotowania preparatów

Nr preparatu	Prasowanie	Spiekanie	Rodzaj atmosfery
1	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	700 °C, 8 h	powietrze
2	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	1210 °C, 2 h	powietrze
3	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	1210 °C, 12 h	powietrze
4	$8 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	1200 °C, 4 h	powietrze
5	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	700 °C, 8 h	argon 150 mm H ₂ O
6	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	1210 °C, 2 h	argon 150 mm H ₂ O
7	$2,5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$	1210 °C, 12 h	argon 150 mm H ₂ O
8	pr. 7 spiekany dodatkowo 10 h w powietrzu		

kraczało 99,8%. Czas pojedynczego doświadczenia dobierano w taki sposób, aby ilość rozpuszczonego tlenu była dla wszystkich preparatów jednakowa i wynosiła około $2,5 \cdot 10^{-4}$ mola ZnO, co odpowiada grubości warstwy ok. 50 μm . Wyniki wybranych serii pomiarów kinetycznych ujmowano w postaci funkcji $j = f(\omega^{1/2})$, przy czym błąd pomiaru szacowano przyjmując poziom ufności = 95%.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ wyznaczonych własności fizycznych preparatów na szybkość właściwą rozpuszczania ZnO w roztworach kwasu siarkowego o stężeniu 0,5 mol/dm³ i temperaturze 0 °C zobrazowano w tabeli 2, podając w niej również rodzaj atmosfery stosowanej w trakcie spiekania pastylek.

Analiza powyższych danych prowadzi do następujących wniosków:

1. Przy zachowaniu jednakowych warunków spiekania (tab. 1.) zastosowanie atmosfery argonu sprzyjało rozrostowi ziarn, obniżeniu stopnia krystaliczności oraz wzrostowi przewodnictwa elektrycznego. Przykładowo:

$$\begin{aligned} \text{próbka 1 i 5} & \quad S_1 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ i } S_5 = 100 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2, \\ \text{próbka 2 i 6} & \quad S_2 = 156 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ i } S_6 = 2500 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2, \\ \text{próbka 3 i 7} & \quad S_3 = 625 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ i } S_7 = 4900 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2; \\ & \quad K_3 = 3 \text{ i } K_7 = 17; \\ & \quad \rho_3 = 150 \text{ k}\Omega \text{ cm i } \rho_7 = 2 \text{ k}\Omega \text{ cm}. \end{aligned}$$

Wpływ atmosfery argonu na podwyższenie szybkości rozrostu ziarn można tłumaczyć szybką desorpcją tlenu z ich powierzchni w trakcie spiekania w środowisku beztlenowym.

2. Mimo porównywalnej gęstości, preparaty charakteryzujące się dużym ziarnem rozpuszczały się kilka razy wolniej od preparatów o małym ziarnie:

$$\text{próbka 1} \quad d = 5,52 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; \quad S = 156 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2; \quad j = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Tabela 2. Wpływ wybranych własności fizycznych na szybkość właściwą rozpuszczania preparatów ZnO w kwasie o stężeniu 0,5 mol/dm³ i temperaturze 0 °C

Nr próbki	Atm.	$S \cdot 10^8$	$d \cdot 10^{-3}$	K	ρ	$j \cdot 10^7$	$j_r \cdot 10^7$
1	P	6.3	5,52	9	5000	7,7	–
5	Ar	100	5,52	24	n.o.	5,6	5.8
2	P	156	5,54	n.o.	n.o.	5,0	5.2
4	P	132	5,54	n.o.	80	5,1	5.1
3	P	625	5,38	3	150	2,5	2.5
6	Ar	2500	5,53	n.o.	n.o.	1,4	1.4
7	Ar	4900	5,54	17	2	1,0	1.0
8	P + Ar	6400	5,54	n.o.	n.o.	0,85	0.85

j – szybkość właściwa rozpuszczania; [mol · cm⁻² · s⁻¹]

(wartości j podano dla $\omega = 100$ rad/s (16 obr/s))

j_r – szybkość reakcji chemicznej; [mol · cm⁻² · s⁻¹]

S – średnia powierzchnia przekroju ziarna; [cm²]

Atm. – atmosfera spiekania; P – powietrze; Ar – argon

d – gęstość hydrostatyczna; [kg/m³]

K – stopień krystaliczności

ρ – oporność właściwa [kΩ · cm]

n.o. – nie oznaczano

próbka 7 $d = 5,54 \cdot 10^3$ kg · m⁻³; $S = 4900 \cdot 10^{-8}$ cm²; $j = 1,0 \cdot 10^{-7}$ mol · cm⁻² · s⁻¹

3. Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu przewodności właściwej na mierzoną szybkość rozpuszczania.

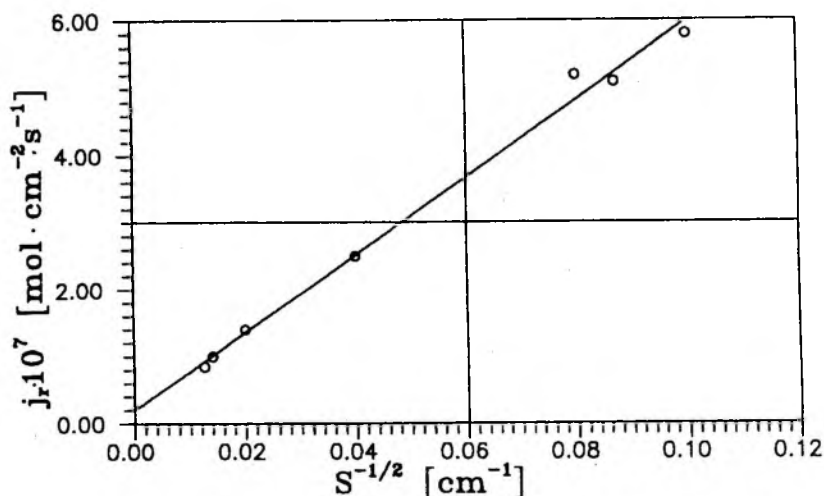
4. Podobna wielkość ziarn (próbki 2, 4, 5) implikowała podobną szybkość rozpuszczania.

Przytoczone wyniki wskazują, że czynnikiem, który w istotny sposób wpływa na szybkość reakcji powierzchniowej, jest średnia powierzchnia przekroju ziarna poszczególnych preparatów. Wielkości powyższe skorelowano zależnością liniową na poziomie ufności powyżej 99%

$$j_r = 5,8 \cdot 10^{-10} \cdot S^{-1/2} + 2 \cdot 10^{-8} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

i przedstawiono na rys.1. W obliczeniach wykorzystano wartości j_r odpowiadające szybkości reakcji chemicznej. j_r nie wyznaczono jedynie dla preparatu 1, gdyż w stosowanym zakresie parametrów doświadczalnych nie uzyskano wielkości j , niezależnych od szybkości wirowania dysku.

Uzyskaną zależność można zinterpretować w następujący sposób. Wyraz wolny równania (1) ($2 \cdot 10^{-8}$ mol · cm⁻² · s⁻¹) odpowiada szybkości właściwej rozpuszczania preparatu pozbawionego granic międzyziarnowych ($S^{-1/2} \rightarrow 0$) i jest zbliżony

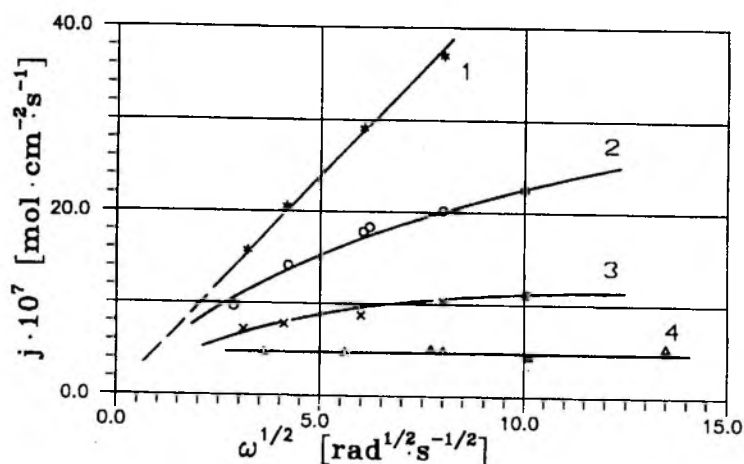


Rys. 1. Zależność j , $= f(S^{-1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol/dm}^3$; $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

do wartości $2,5 \cdot 10^{-8}$ wyznaczonej dla monokryształu ZnO przez Gerischer'a w podobnych warunkach doświadczalnych [1]. Wyraz $5,8 \cdot 10^{-6} S^{-1/2}$, zależny od wielkości ziarn, wyraża szybkość rozpuszczania przebiegającą wzdłuż granic międzyziarnowych. Można zatem przyjąć, że na rozważany proces składają się dwa równoległe procesy składowe, z których pierwszy przebiega na wewnętrznych obszarach przekroju ziarn, drugi na granicach międzyziarnowych. Szybkość pierwszego z tych procesów, odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej preparatów, jest w określonych warunkach stężenia kwasu i temperatury roztworu stała i, co ciekawe, zbliżona do szybkości rozpuszczania monokryształu. Przy założeniu, że w danych warunkach stężenia kwasu i temperatury proces rozpuszczania wzdłuż granic międzyziarnowych przebiega ze stałą szybkością liniową, jego szybkość (odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej preparatu) jest wprost proporcjonalna do długości granicy międzyziarnowej odsłoniętej na powierzchni czynnej preparatu. Jest oczywiste, że szybkość każdego z powyższych procesów składowych zależy od stężenia kwasu i temperatury roztworu w sposób zgodny z odpowiednim rzędem reakcji i energią aktywacji.

Przedstawiony model rozpuszczania spiekane go tlenku cynku w stężonych roztworach kwasu jest w trakcie weryfikacji również w odniesieniu do innych tlenków metali.

Wcześniejsze badania kinetyki rozpuszczania spiekanych preparatów ZnO w kwasie siarkowym [9] wykazały, że w zależności od dwóch parametrów: stężenia kwasu i temperatury, proces prowadzony dla danego preparatu przebiega w różnych obszarach kinetycznych. Jak pokazano na rys. 2, ze wzrostem stężenia H_2SO_4 i obniżeniem temperatury kontrola procesu przemieszcza się z obszaru



Rys. 2. Zależności $j = f(\omega^{1/2})$; $S = 132 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$; $C = 0,5 \text{ mol/dm}^3$; $T = \text{const.}$:
1 – 40 °C; 2 – 25 °C; 3 – 10 °C; 4 – 0 °C

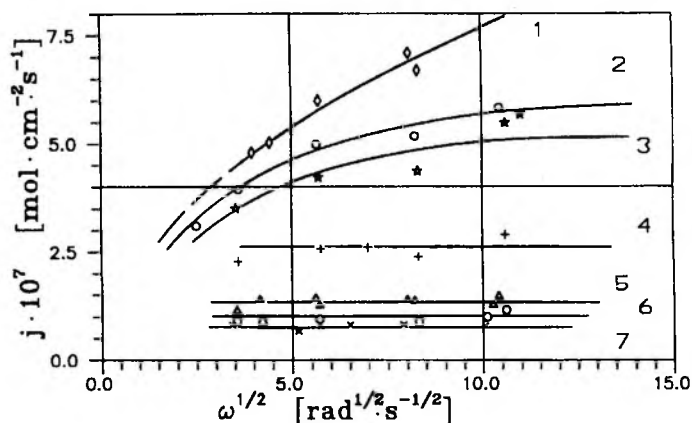
dyfuzyjnego – krzywa 1 (najwolniejszym etapem całego procesu jest dyfuzja jonów protononośnych H^+ i HSO_4^-), poprzez dyfuzyjno-aktywacyjny – krzywe 2, 3 (zbliżone szybkości dyfuzji powyższych jonów oraz szeroko rozumianej szybkości reakcji chemicznej j_c) do aktywacyjnego – krzywa 4.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy wskazują, że w rozważanym przypadku trzecim istotnym parametrem, wpływającym na szybkość rozpuszczania, jest rozmiar ziarn spiekanych preparatów. Wzrost ich wielkości w granicach ok. 2 μm (próbka nr 1) do ok. 80 μm (próbka nr 8), przy zachowaniu stałej temperatury procesu (0 °C) i stężenia kwasu (0,5 mol/dm³) spowodował dziewięciokrotne obniżenie szybkości właściwej rozpuszczania (tab. 2). Zwiększenie rozmiarów ziarn powinno zatem, zależnie od stężenia kwasu i temperatury, przesuwać kontrolę procesu odpowiednio z obszaru dyfuzyjnego w mieszany lub aktywacyjny. Zjawisko to można obserwować pośrednio na wykresach zależności $j = f(\omega)^{1/2}$.

I tak, na rys. 3 zobrazowano powyższą zależność uzyskaną w roztworach o jednakowym stężeniu kwasu i jednakowej temperaturze. Zmiana kontroli procesu z mieszanej (krzywe 1–3, pozorna energia aktywacji = 9,7 kcal/mol) do aktywacyjnej (krzywe 4–7, energia aktywacji = 13 kcal/mol) nastąpiła na skutek zwiększenia ziarn preparatu.

Podobne przemieszczenie się obszarów kinetycznych, spowodowane łącznym działaniem dwóch czynników: wzrostu średniej wielkości ziarn oraz obniżenia temperatury, przedstawiono na rys. 4.

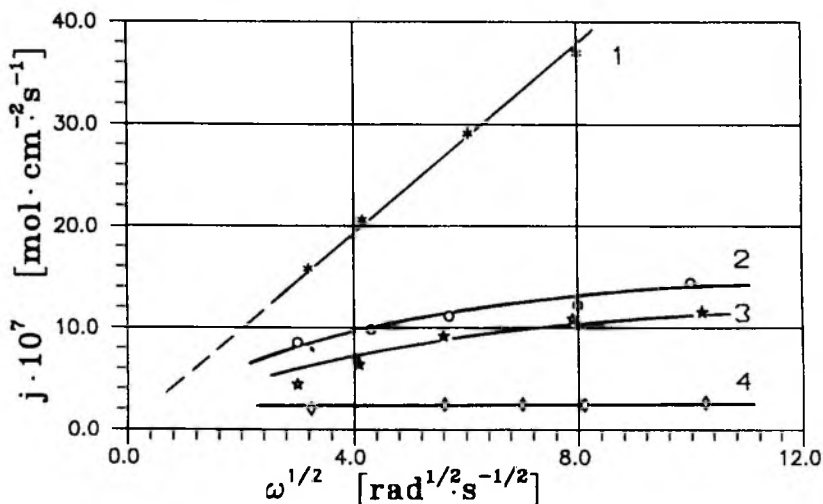
Znajomość zależności tego typu stwarza dodatkowe możliwości przyspieszania procesów rozpuszczania tlenku cynkowego w trakcie ługowania różnych materiałów zawierających tlenek cynkowy.



Rys. 3. Zależność $j = f(\omega^{1/2})$; $C = 0,5 \text{ mol/dm}^3$; $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; $S [\text{cm}^2]$:
 1 - $S = 6,3 \cdot 10^{-8}$, 2 - $S = 100 \cdot 10^{-8}$, 3 - $S = 156 \cdot 10^{-8}$, 4 - $S = 625 \cdot 10^{-8}$,
 5 - $S = 2500 \cdot 10^{-8}$, 6 - $S = 4900 \cdot 10^{-8}$, 7 - $S = 6400 \cdot 10^{-8}$

WNIOSKI

Wyniki badań kinetyki rozpuszczania spiekanych preparatów ZnO o różnych własnościach fizycznych, prowadzone metodą wirującego dysku w wodnych roztworach kwasu siarkowego o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i temp. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (obszar kinetyki aktywacyjnej i mieszanej), pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:



Rys. 4. Zależność $j = f(\omega^{1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $T = \text{const}$.
 $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$: 1 - $S = 132 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ - obszar dyfuzyjny; 2 - $S = 4900 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ - obszar mieszany;
 $T = 12 \text{ }^\circ\text{C}$: 3 - $S = 100 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ - obszar mieszany; 4 - $S = 4900 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ - obszar aktywacyjny

1. Spośród badanych własności fizycznych (gęstość, wielkość ziarn, stopień krystaliczności, przewodnictwo właściwe) dominujący wpływ na szybkość rozpuszczania tlenku cynkowego wywiera wielkość ziarn preparatu.

2. Szybkość właściwą badanej reakcji powierzchniowej w funkcji średniej powierzchni przekroju ziarna S opisano zależnością empiryczną:

$$j_r = 5,8 \cdot 10^{-10} \cdot S^{-1/2} + 2 \cdot 10^{-8} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

której interpretacja umożliwia zaproponowanie nowego modelu badanego procesu.

3. Model ten wyróżnia na powierzchni czynnej tlenku dwa obszary różniące się szybkością rozpuszczania: granice międzyziarnowe oraz wewnętrzne obszary przekroju ziarn. Mierzona doświadczalnie szybkość rozpuszczania tlenku jest sumą szybkości obu procesów składowych opisanych odpowiednio pierwszym i drugim członem równania. Obie szybkości zależą od składu i temperatury roztworu, podczas gdy człon pierwszy jest także funkcją długości odsłoniętych granic międzyziarnowych.

4. Zmiana wielkości ziarn rozpuszczanego tlenku może wpływać na przemieszczanie się obszarów kinetycznych badanego procesu, co zostało potwierdzone doświadczalnie.

LITERATURA

- AMBIA M.G., ISLAM M.N., OBAIDUL HAKIM M. (1992), *Studies on the Seebeck effect in semiconducting ZnO thin films*, J. Mat.Sci., 27(19), 5169.
- GERISCHER H., SORG N. (1992), *Chemical dissolution of zinc oxide crystals in aqueous electrolytes – an analysis of the kinetics*, Electrochimica Acta, 37(5), 827–835.
- GRAY T.J. (1971), *High Temperature Oxides*, Part IV, New York and London, Academic Press.
- GUŚPIEL J., RIESENKAMPF W. (1993), *Kinetics of dissolution of ZnO, MgO and their solid solutions in aqueous sulphuric acid solutions*, Hydrometallurgy, 34, 203–220.
- KONDRASZEW JU.D., OMELCZENKO JU.A. (1964), *Rentgenografičeskoe issledovanie nekotorych okisnych i sulfidnych sistem*, Ž. Neorg. Chimii, 9(4), 937–943.
- MARUYAMA T., SHIONOYA J. (1992), *Zinc oxide thin films prepared by chemical vapour deposition from zinc acetate*, J. Mat. Sci. Letters, 11, 170–172.
- PAUL A., ACHARYA N. (1992), *Equilibrium thermodynamics of non-stoichiometry in ZnO and aluminium doping of ZnO using aluminium chloride*, J. Mat. Sci., 27, 1716.
- SMITH G.S., SNYDER R.L. (1979), F_N : *a criterium for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing*, J. Appl. Cryst., 12, 60–65.

Pani prof. dr hab.inż. Wandzie Riesenkampf i Panu drowi Pawłowi Nowakowi wyrażam podziękowanie za cenne uwagi i życzliwą dyskusję.

Guśpiel J., Influence of physical properties of sintered ZnO preparations on kinetics of their leaching in concentrated H₂SO₄ solutions, *Physicochemical Problems of Minerals processing*, 29, 81–89, (Polish text)

ZnO preparations of different physical properties (density, grain size, crystallinity degree, specific conductivity) controlled by the sintering parameters were used to determine the specific dissolution rate of this oxide in 0.5 M H₂SO₄ at 0 °C, by the rotating disc technique. The grain sizes have been found to be the dominant physical property of preparations influencing the rate of dissolution process. Experimentally determined specific dissolution rate follows the equation $j = 5.8 \cdot 10^{-10} + 2 \cdot 10^{-8} S$ [mol · cm⁻² · s⁻¹], where S is the average area of the cross-section of a single grain. Increasing average grain size in the 2–80 μm range reduced the specific dissolution rate about 9 times, shifting the control of the process rate from the activation–diffusional region to the activation one.

Beata CWALINA*, Paweł NOGAJ*, Zofia DZIERŻEWICZ *, Teresa FARBISZEWSKA**

WPLYW pH ORAZ SKŁADU CHEMICZNEGO ROZTWORÓW NA HYDROLIZĘ I WSPÓŁWYTRĄCANIE JONÓW METALI

Badano wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na hydrolizę i współwytrącanie jonów metali. Stwierdzono, że wzrost pH roztworów polimetalicznych, zawierających znaczne ilości jonów żelaza, powodował ich hydrolizę, której towarzyszyło współwytrącanie jonów innych metali (Mn, Cu, Mo, Zn, Mg, Pb, Ni, Cd i Co). Jony siarczanowe nie wpływały na wytrącanie jonów żelaza, manganu, miedzi, molibdenu, cynku i magnezu, intensyfikowały natomiast wytrącanie się ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu. Obecność w roztworze ługującym (zawierającym głównie siarczany) jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków, w tym organicznych metabolitów bakteryjnych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania się jonów niektórych metali z roztworu.

1. WPROWADZENIE

Badania nad bakteryjnym ługowaniem metali z odpadowych piryków węglowych wykazały istotny wpływ składu materiału ługowanego na przebieg i wydajność tego procesu. Stwierdzono między innymi, że w przypadku obecności w tych odpadach znacznych ilości składników o charakterze alkalicznym, np. ankerytu $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{CO}_3]_2$ i kaolinitu $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, następował wzrost pH ługowanej pulpy. Prowadziło to do wytrącania się osadów wodorotlenku żelazowego oraz hydroksysiarczanów żelaza i bardziej złożonych – jarosytów (Cwalina i Farbiszewska 1989). Powstawaniu osadów towarzyszyło zmniejszanie się stężenia metali w roztworze ługującym. Dla uniknięcia niekorzystnego efektu wtórnego przechodzenia wyługowanych metali z powrotem do fazy stałej, przed rozpoczęciem właściwego procesu ługowania prowadzono zobojętnianie materiału ługowanego roztworem kwasu siarkowego. Zneutralizowany materiał poddawano ługowaniu z użyciem kwaśnych (pH 1,9, korygowane 5M roztworem kwasu siarkowego), ubogich roztworów ługujących, zawierających jedynie niewielkie ilości jonów amonowych i fosforanowych (Cwalina i in. 1990). Stwierdzono przy tym, że zwiększenie ilości fosforanów z $0,02 \text{ g/dm}^3$ do $0,04 \text{ g/dm}^3$ powodowało także spadek efektywności bioekstrakcji metali z badanych odpadów. W rezultacie bakteryjnego ługo-

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

** Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-951 Opole, Oleska 48.

wania pirytów węglowych, prowadzonego w skali wielkolaboratoryjnej (Cwalina i in. 1991), uzyskano kwaśne roztwory (pH ok. 1,4) zawierające znaczne ilości wielu metali, między innymi żelaza, magnezu, manganu, niklu, ołowiu i cyny. Zrodziło się przy tym pytanie: W jaki sposób podwyższanie pH roztworu ługującego, a także obecność w nim jonów siarczanowych, azotanowych, fosforanowych oraz amonowych, może wpływać na stężenie jonów metali? Wyjaśnienie tego zagadnienia mogłoby być użyteczne w rozwiązywaniu problemów związanych z neutralizacją kwaśnych roztworów (ługów i ścieków) zawierających mieszaniny wielu metali. Poszukiwanie odpowiedzi na postawione pytanie było celem prezentowanej pracy.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

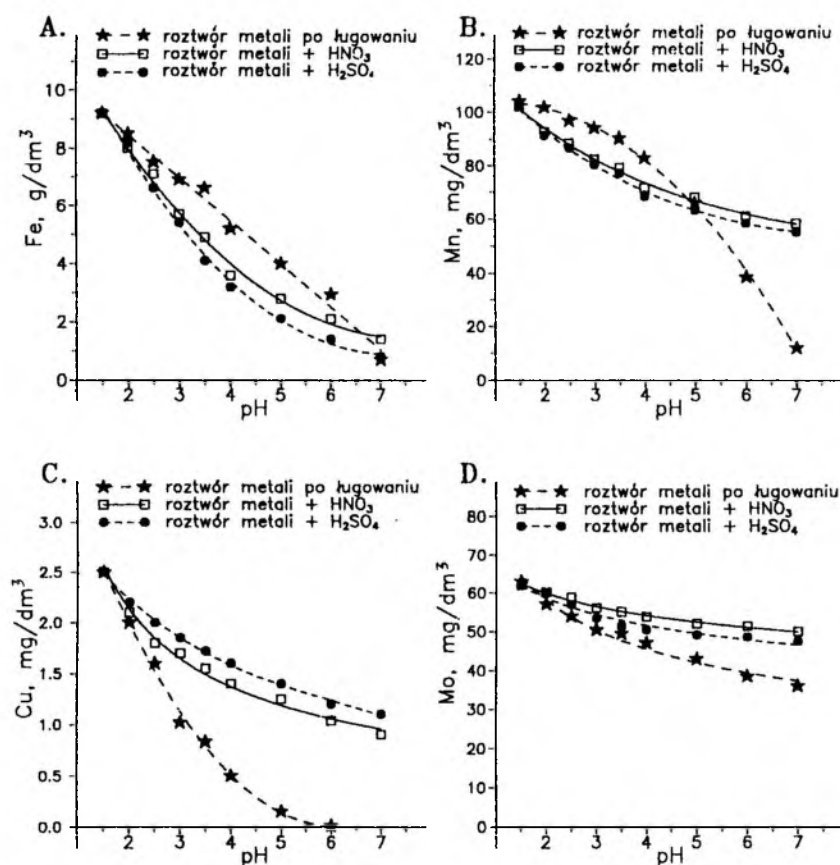
W badaniach wykorzystano trzy roztwory metali. Pierwszym był roztwór uzyskany po 4 dniach bakteryjnego ługowania pirytów węglowych, prowadzonego w reaktorze (Cwalina i in. 1991) z ciągłą cyrkulacją roztworu ługującego (woda destylowana; 0,2 g/dm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,02 g/dm K_2HPO_3 ; 5 M H_2SO_4 – do pH 1,8; bakterie *T.ferrooxidans*). Roztwór użyty w badaniach był koloru brązowego i zawierał w 1 dm³: 9,2 g Fe; 385 mg Mg; 104 mg Mn; 63 mg Mo; 40,5 mg Zn; 17,8 mg Ni; 12 mg Pb; 10,3 mg Co; 2,5 mg Cu; 0,18 mg Cd; pH 1,5; Eh 530 mV. Dwa następne roztwory „modelowe” sporządzono z odczynników chemicznych (azotany lub siarczany, cz.d.a.). Zawierały one takie same (w przybliżeniu) ilości wymienionych metali i pH 1,5, które regulowano przez dodatek 2M HNO_3 lub 1M H_2SO_4 . Korektę pH próbek (20 cm³) badanych roztworów (do wartości 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0 i 7,0) prowadzono przez wkraplanie do nich z biurety 2M, 1M oraz 0,1M NaOH. Próbkę mieszało magnetycznie. Stabilność pH zawiesin sprawdzano w czasie 15 minut, w odstępach 5-minutowych. Jeśli wahania uzyskanej wartości pH nie przekraczały w tych pomiarach $\pm 0,05$ j. pH, uznawano, że zawiesina ma pożądany odczyn. Objętość wprowadzonego NaOH uwzględniano w obliczeniach stężenia metali w badanych roztworach.

Wytracone osady odsączano na sączku Whatman nr 1. Przesącz sączono przez twarde sączki analityczne w celu uzyskania klarownych roztworów, w których oznaczano stężenia metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem spektrofotometru typ AAS-3 firmy Carl Zeiss-Jena. Dobra aeracja roztworu ługującego i materiału ługowanego oraz działanie bakterii *T.ferrooxidans* powodowały szybkie utlenianie żelaza (II) do żelaza (III) w trakcie procesu ługowania (dane nie publikowane). Z tego względu w badaniach przebiegu bakteryjnego ługowania pirytów węglowych oznaczano całkowite stężenia metali, w tym także żelaza, w roztworach ługujących. Doświadczenia wykonywano z dostępem powietrza, w trzech seriach, z których pobierano po dwie próbki do analiz. Wyniki przedstawiono jako średnie arytmetyczne z sześciu oznaczeń. Dla przejrzystości

rysunków nie zaznaczono na nich odchyżeń od wartości średniej. Współczynniki zmienności obliczone dla poszczególnych średnich nie przekraczały 5%.

3. WYNIKI

Wyniki badania wpływu pH roztworu ługującego oraz rodzaju obecnych w nim anionów na stężenie jonów metali (Fe, Mg, Mn, Mo, Zn, Ni, Pb, Co, Cu i Cd) przedstawiono na rysunkach 1–3. Stwierdzono, że wytrącanie jonów metali w poszczególnych roztworach przebiegało na ogół w różny sposób, zależny zarówno od rodzaju jonu metalu, jak i od rodzaju anionów oraz innych związków obecnych w roztworach. W roztworach „modelowych”, zawierających tylko azotany lub

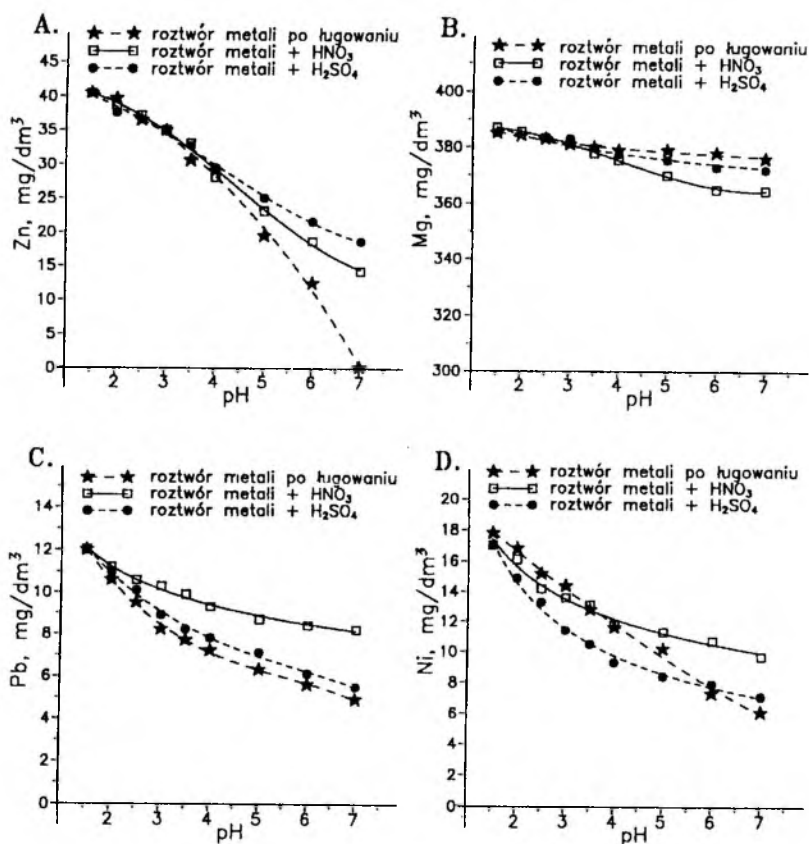


Rys. 1. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów żelaza (A), manganu (B), miedzi (C) oraz molibdenu (D)

Fig. 1. The influence of pH and chemical composition of the solution on precipitation of ferric (A), manganese (B), copper (C) and molybdenum (D) ions

siarczany, zakwaszonych przez dodatek HNO_3 lub H_2SO_4 , obserwowano identyczne lub zbliżone przebiegi spadku stężeń żelaza (rys. 1A), manganu (rys. 1B), miedzi (rys. 1C), molibdenu (rys. 1D) oraz cynku (rys. 2A). Stężenie molibdenu mała jednak nieznacznie (rys. 1D). Po zobojętnieniu roztworów (pH 7,0) pozostało w nich jeszcze około 1 g/dm^3 żelaza, 60 mg/dm^3 manganu, 1 mg/dm^3 miedzi, 50 mg/dm^3 molibdenu oraz $15\text{--}20 \text{ mg/dm}^3$ cynku, co stanowiło około 10% początkowej zawartości Fe, 60% Mn, 40% Cu, 80% Mo oraz 40–50% Zn.

Pomimo podobieństwa przebiegu wytrącania się wymienionych metali w roztworach azotanów oraz siarczanów, zmiany ich zawartości w roztworze ługującym były zróżnicowane. Obecność w tym roztworze jonów amonowych i fosforanowych, a także różnych związków tworzących się podczas bakteryjnego ługowania pirytów węglowych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania jonów żela-



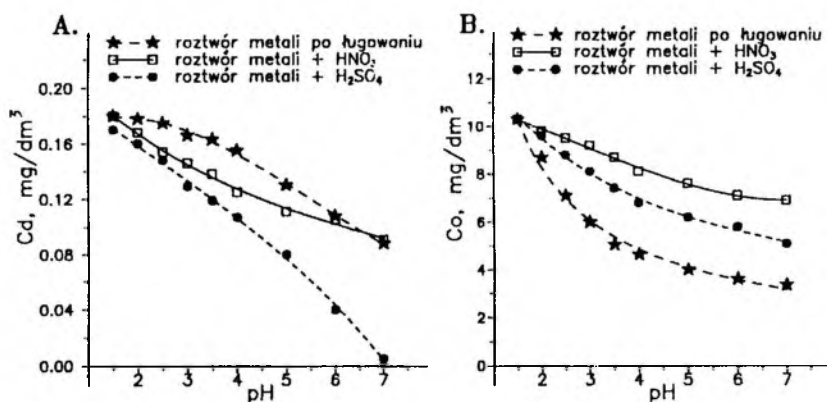
Rys. 2. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów cynku (A), magnezu (B), ołowiu (C) oraz niklu (D)

Fig. 2. The influence of pH and chemical composition of solution on precipitation of zinc (A), magnesium (B), lead (C) and nickel (D) ions

za przy pH 2–6 (rys. 1A) oraz manganu przy pH 2–4 (rys. 1B). Intensywniejsze wytrącanie obserwowano natomiast w przypadku jonów miedzi (rys. 1C) i molibdenu (rys. 1D) w zakresie odczynu pH 2–7 oraz (w mniejszym stopniu) cynku przy pH 4–7 (rys. 2A). W przypadku omawianych metali (Fe, Mn, Cu, Mo, Zn) końcowe efekty ich wytrącania się podczas zobojętniania roztworu ługującego były znacznie mniejsze od uzyskanych w roztworach „modelowych”. Przy pH 7 wytrąciło się z roztworu ługującego ok. 90% żelaza (rys. 1A) i manganu (rys. 1B) oraz 100% cynku (rys. 2A). Miedź natomiast wytrąciła się zupełnie przy pH 6 (rys. 1C). Skład roztworu ługującego sprzyjał też w większym stopniu, niż skład roztworów „modelowych”, wytrącaniu molibdenu (rys. 1D), jednakże jony tego metalu trudno przechodziły do osadu. Przy pH 7 w roztworze ługującym pozostało jeszcze ok. 35 mg/dm³ molibdenu, co stanowiło ok. 55% jego początkowej zawartości w badanym roztworze.

Najmniejszą efektywność wytrącania się podczas alkalizacji badanych roztworów stwierdzono w przypadku magnezu (rys. 2B), którego ubytek nie przekraczał 5%, a stężenie w zobojętnionych płynach (pH 7) mieściło się w zakresie 365–375 mg/dm³. Jony magnezu zachowywały się identycznie w roztworach zawierających siarczany (roztwór ługujący i siarczanowy roztwór „modelowy”) w zakresie odczynu pH 1,5–7, a także w roztworze azotanów przy pH 1,5–4. Azotany nieznacznie intensyfikowały wytrącanie się tego metalu w warunkach pH > 4.

Wytrącanie się ołowiu (rys. 2c) miało identyczny przebieg w płynach zawierających jony siarczanowe (roztwór ługujący i siarczanowy roztwór „modelowy”), gdzie spadek stężenia metalu wynosił ok. 50% przy pH 7. W tych warunkach w roztworze pozostawało jeszcze ok. 5 mg/dm³ ołowiu. W roztworze azotanowym pozostało ok. 8 mg/dm³ ołowiu, co stanowiło ok. 65% jego początkowej zawartości w badanych płynach.



Rys. 3. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów kadmu (A) i kobaltu (B)

Fig. 3. The influence of pH and chemical composition of solution on precipitation of cadmium (A) and cobalt (B) ions

Nikiel wykazywał podobny spadek stężenia w roztworze ługującym oraz w roztworze azotanów przy zmianie pH w zakresie od 1,5 do 4,0 (rys. 2D). Bardziej intensywne wytrącanie tego metalu stwierdzono w „modelowym” roztworze siarczanów. Powyżej pH 4 efektywność wytrącania się niklu w roztworze azotanów malała, natomiast w roztworze ługującym nie uległa zmianie. Doprowadziło to do prawie identycznego stężenia tego metalu (ok. 6–7 mg/dm³) w zobojętnionych (pH 7) roztworach zawierających siarczany oraz większego stężenia (ok. 10 mg/dm³) w roztworze azotanów o takim samym pH (rys. 2D).

Jony kadmu ulegały intensywnemu wytrącaniu w „modelowym” roztworze siarczanów (rys. 3A). Przy pH 7 stwierdzano w nim jedynie śladowe ilości tego metalu. W roztworze azotanów wytrącanie kadmu przebiegało mniej efektywnie, a najmniejsze ubytki zawartości tego metalu obserwowano w roztworze ługującym, zwłaszcza w zakresie odczynu pH 2–5. Zobojętnienie (pH 7) roztworu azotanów i roztworu ługującego spowodowało spadek stężenia kadmu do ok. 0,09 mg/dm³, co stanowiło ok. 50% początkowej zawartości tego metalu w badanych roztworach.

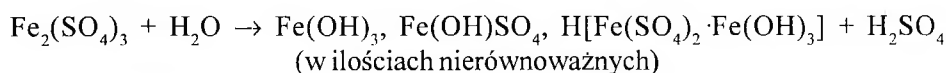
Istotne znaczenie składu chemicznego badanych roztworów stwierdzono w przypadku wytrącania się kobaltu (rys. 3B). Proces przebiegał najmniej intensywnie w roztworze azotanów. Po jego zobojętnieniu (pH 7) stężenie kobaltu spadło do ok. 7 mg/dm³, co stanowiło 67% stężenia początkowego. Jony siarczanowe powodowały zwiększenie efektywności wytrącania się kobaltu. W „modelowym” roztworze siarczanów, w warunkach odczynu obojętnego (pH 7), stężenie metalu wynosiło ok. 5 mg/dm³ (50% stężenia początkowego). Wytrącanie kobaltu wzmożło się jeszcze bardziej w roztworze ługującym, zawierającym oprócz siarczanów także jony amonowe, fosforanowe i inne substancje, będące produktami biodestrukcji piryków węglowych oraz produktami metabolizmu bakterii uczestniczących w tym procesie. W tych warunkach w roztworze pozostawało 33% (ok. 3 mg/dm³) początkowej ilości badanego metalu.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania wpływu pH na równowagi w układach metal–roztwór wodny znalazły odzwierciedlenie w wielu pracach (Pourbaix 1963; Łętowski 1975; Baes i Mesmer 1976). Uwzględniają one jednak głównie układy dwuskładnikowe metal–H₂O lub układy złożone zawierające dodatkowo inne składniki, takie jak np. NH₃, H₂SO₄, CO₂, H₂S oraz S. Liczne badania dotyczą adsorpcji jonów metali oraz anionów na powierzchni i w głębi ciał stałych, w tym także koloidów (Kuhn 1957; James i Parks 1982; Jabłoński i in. 1990; Jabłoński i Sprycha 1992). W literaturze brak jest jednak danych na temat wpływu pH i Eh na równowagi w roztworach polimetalicznych. W przypadku takich roztworów trudno jednoznacznie stwierdzić, czy spadek stężenia poszczególnych jonów metali jest rezultatem

zachodzących procesów ich hydrolizy, czy też procesów adsorpcji jonów jednych metali na wytrącających się produktach hydrolizy innych metali. Jabłoński i in. (1990) przytaczają wiele doniesień, że możliwa jest także adsorpcja produktów hydrolizy jednych metali na produktach hydrolizy innych metali i że może ona być większa od adsorpcji wolnych, uwodnionych jonów metali.

Jak wykazano wcześniej (Detz i Barvinchak 1979; Cwalina i Farbiszewska 1989; Cwalina i in. 1989; Bos i in. 1992), wtórne przechodzenie do fazy stałej jonów metali wyekstrahowanych podczas bakteriologicznego ługowania węgla oraz pirytów węglowych było następstwem hydrolizy jonów żelaza. Mogły one wytrącać się w postaci wodorotlenku oraz hydroksysiarczanów zgodnie z reakcją (Silberstein 1984):

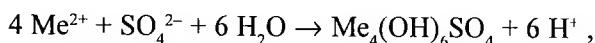


Procesowi temu towarzyszyło współwytrącanie się innych metali (Cwalina i Farbiszewska 1989; Cwalina i in. 1989). Nie wiadomo jednak, jaki był mechanizm tego procesu.

Wydawało się, że rezultaty porównawczych badań nad przebiegiem hydrolizy jonów żelaza i współwytrącania jonów innych metali w roztworze ługującym oraz w „modelowych” roztworach azotanów lub siarczanów, zawierających takie same stężenia metali, mogłyby być przyczynkiem do wyjaśnienia tego problemu.

Spodziewano się, że wytrącanie badanych metali będzie następować z największą intensywnością podczas alkalizacji roztworu ługującego, gdyż zawierał on, oprócz siarczanów mogących tworzyć hydroksysiarczany, także jony fosforanowe i amonowe oraz inne substancje powstające w rezultacie bakteriologicznego ługowania pirytów węglowych. Najmniejszego ubytku stężenia metali oczekiwano w roztworze azotanów ze względu na nieobecność w nim wymienionych substancji.

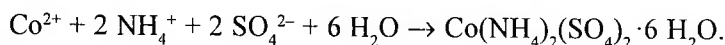
Przewidywane efekty wystąpiły jedynie w przypadku kobaltu (rys. 3B). Wytrącanie pozostałych badanych metali następowało w sposób trudny do przewidzenia. Szczególnie zaskakujące były zbliżone przebiegi krzywych ubytku żelaza (rys. 1A), miedzi (rys. 1C) i cynku (rys. 2A), obserwowane podczas alkalizacji „modelowych” roztworów azotanów oraz siarczanów. Biorąc pod uwagę wartości potencjału redox (Eh ok. 400–600 mV) roztworów uzyskiwanych po bakteriologicznym ługowaniu minerałów siarczkowych (Corrans i in. 1974; Sakaguchi i in. 1976; Wilczok i in. 1983; Karavaiko 1985) spodziewano się, że w „modelowym” roztworze zawierającym siarczany wytrącać się nie tylko wodorotlenki i wymienione już hydroksysiarczany żelaza, ale także hydroksysiarczany miedzi (głównie $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 2,5$), cynku (głównie $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 4,5$) oraz w mniejszym stopniu także kadmu (głównie $\text{Cd}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 5,5$) (wg Łętowskiego 1975). Reakcje hydrolizy mogłyby przebiegać w tych warunkach zgodnie z ogólnym równaniem:



w którym Me^{2+} oznacza jony Cu^{2+} , Zn^{2+} lub Cd^{2+} .

Teoretyczny brak możliwości wytrącania się stałych produktów hydrolizy omawianych jonów metali w kwaśnym środowisku pozbawionym siarczanów sugerował, że stężenia metali powinny maleć bardziej intensywnie w „modelowym” roztworze siarczanów niż w roztworze azotanów. Na podstawie uzyskanych bardzo zbliżonych przebiegów zmian zawartości żelaza, miedzi i cynku w obu tych roztworach można wnioskować, że zasadniczym efektem ich alkalizacji było wytrącanie się wodorotlenku żelaza. Umożliwiło to adsorpcję lub okluzję na powstającym osadzie innych jonów znajdujących się w badanych roztworach. Współwytrącanie się hydroksysiarczanów żelaza oraz innych metali w „modelowym” roztworze zawierającym jony siarczanowe wydaje się nie mieć większego znaczenia w przebiegu wtórnego przechodzenia jonów metali z roztworu do fazy stałej. Porównanie wyników badania stężeń jonów żelaza (rys. 1A), manganu (rys. 1B), niklu (rys. 2D) i kadmu (rys. 3A) w „modelowym” roztworze siarczanów oraz w roztworze ługującym pozwala przypuszczać, że dodatkowa obecność w płynie ługującym jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków (w tym organicznych metabolitów bakteryjnych) nie sprzyjała wytrącaniu się jonów wymienionych metali z roztworu.

W przypadku miedzi (rys. 1C), cynku (rys. 2A) i kobaltu (rys. 3B) skład roztworu ługującego ułatwiał wytrącanie się tych metali podczas procesu alkalizacji. W omawianych przypadkach istotne znaczenie mogła mieć obecność w roztworze jonów amonowych, które stymulują wytrącanie się hydroksysiarczanów badanych metali przy niższych wartościach pH (Łętowski 1975). Wytrącanie kobaltu mogło następować w tych warunkach już przy $\text{pH} > 1$, zgodnie z reakcją:



Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 1–3) stwierdzono, że obecność dodatkowych składników w roztworze ługującym (w porównaniu z siarczanowym roztworem „modelowym”) nie wpływała na przebieg wytrącania się jedynie magnezu (rys. 2B) i ołowiu (rys. 2C). Zgodnie z oczekiwaniami, magnez nie wytrącał się praktycznie z żadnego z badanych roztworów. Jego nieznaczny ubytek, zwłaszcza z roztworu azotanów, mógł być spowodowany adsorpcją jonów magnezu na powierzchni i wewnątrz cząstek powstających osadów. Proces ten nie zachodził w środowisku kwaśnym, podobnie jak podczas badania adsorpcji jonów wapnia na wodorotlenku chromu (Sprycha i Jabłoński, 1991). Analiza stężeń metali pozostałych w badanym roztworze ługującym po procesie jego zobojętniania wykazała, że przy braku w nim miedzi i cynku oraz istotnie zmniejszonych zawartościach żelaza, manganu, ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu nastąpiło jego wzbogacenie w magnez i molibden.

5. WNIOSKI

1. Alkaliczacja roztworów polimetalicznych zawierających znaczne ilości jonów żelaza (III) prowadziła do ich hydrolizy, której towarzyszyło współwytrącanie się jonów innych metali takich jak mangan, miedź, molibden, cynk, magnez, ołów, nikiel, kadm i kobalt.

2. Jony siarczanowe nie wpływały na wytrącanie jonów żelaza, manganu, miedzi, molibdenu, cynku i magnezu. Intensyfikowały natomiast wytrącanie się ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu.

3. Obecność w roztworze ługującym (zawierającym głównie siarczany) jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków, w tym organicznych metabolitów bakteryjnych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania się jonów niektórych metali (żelaza, manganu, niklu i kadmu).

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną

LITERATURA

- BAES C.F., MESMER R.E. (1976), *The Hydrolysis of Cations*, New York, Wiley.
- BOS P., BOOGERD F.C., KUENEN J.G. (1992), *Microbial desulfurization of coal*, In: *Environmental Microbiology*, Ed. MITCHELL R., New York Wiley-Liss Inc., 375–403.
- CORRANS I.J., HARRIS B., RALPH B.J. (1974), *Bacterial leaching: an introduction to its application and theory and a study on its mechanisms of operation*, J. S. Afr. I. Min. Metall. 72, 221–230.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T. (1989), *Mechanizmy bakteryjnego ługowania metali z pirytów węglowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 21, 201–210.
- CWALINA B., ZAWADA Z., DZIERŻEWICZ Z. (1989) *Bakteryjne ługowanie metali z pirytów węglowych o różnym składzie mineralnym*, Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Nr 60, Seria: Konferencje, Nr 14: Metalurgia Chemiczna. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 88–100.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T., DZIERŻEWICZ Z. (1990), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w ubogich roztworach ługujących*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 153–160.
- CWALINA B., NOGAJ P., GOLEK A., BUŁAŚ L. (1991), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w dużej skali laboratoryjnej*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 95–104.
- DETZ C.M., BARVINCHAK G. (1979), *Microbial desulfurization of coal*, Miner. Congr. J. 65, 75–86.
- JABŁOŃSKI J., JANUSZ W., SPRYCHA R., RESZKA M. (1990), *Wpływ niektórych wielowartościowych jonów nieorganicznych na własności granicy faz TiO_2 /roztwór elektrolitu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 21–31.
- JABŁOŃSKI J., SPRYCHA R. (1992), *Adsorpcja jonów siarczanowych na monodispersyjnym wodorotlenku chromu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 25, 133–138.
- JAMES R.O., PARKS G.A. (1982), *Surface and Colloid Science*, Ed. MATIJEVIC E., New York, Wiley.

- KARAVAIKO G.I. (1985), *Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores*, Ed. TORMA A.E., Moscow UNEP.
- KUHN A. (1957), *Chemia koloidów*, Warszawa PWN.
- ŁĘTOWSKI F. (1975), *Podstawy hydrometalurgii*, WNT, Warszawa
- POURBAIX M. (1963), *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, Paris Gauthier-Villars.
- SAKAGUCHI H., SILVER M., TORMA A.E. (1976), *Microbiological leaching of a chalcopyrite concentrate by Thiobacillus ferrooxidans*, *Biotechnol. Bioeng.* 18, 1091–1101.
- SILBERSTEIN S. (1984), *Bacterial coal cleaning*. In: *Proc. Int. Congress: Prospects and Problems of Coal-Fired Power Plants, Coal Cleaning Techniques and Coal Conversion Technologies*. Lignano Sabbiadoro, Italy, 1–17.
- SPRYCHA R., JABŁOŃSKI J. (1991), *Właściwości elektrochemiczne układu monodispersyjny wodorotlenek chromu/roztwór elektrolitu*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 24, 151–158.
- WILCZOK T., BUSZMAN E., CWALINA B., CHROSTOWSKA D. (1983), *Bakteryjne odsiarczanie węgla. II. Optymalizacja procesu mikrobiologicznego ługowania węgla wysokosiarkowych w skali laboratoryjnej*, *Prz. Gór.* 11–12, 459–463

Cwalina B., Nogaj P., Dzierżewicz Z., Farbiszevska T., (1995), The influence of pH and chemical composition of solutions on hydrolysis and coprecipitation of metal ions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 91–100 (Polish text)

The influence of pH and chemical composition of solutions on hydrolysis and coprecipitation of metal ions has been investigated. It was demonstrated, that the increase of pH of polymetallic solutions, containing a considerable amount of ferric ions, caused their hydrolysis, which was accompanied by coprecipitation of other metal ions (Mn, Cu, Mo, Zn, Mg, Pb, Ni, Cd, Co) from the solution. Sulphate ions did not influence the precipitation of Fe, Mn, Cu, Mo, Zn and Mg, but intensified precipitation of Pb, Ni, Cd and Co. Ammonium and phosphate ions and other compounds such as bacterial organic metabolites, additionally present in sulphate leaching solution, resulted in decrease of precipitation of some metals (Fe, Mn, Ni, Cd) from the solution.

Andrzej JAROSIŃSKI*, Czesław MAZANEK*

ELIMINACJA MIEDZI NA DRODZE CEMENTACJI Z PRZEMYSŁOWYCH ROZTWORÓW DO OTRZYMYWANIA MONOHYDRATU SIARCZANU CYNKU

Przemysłowe roztwory siarczanu cynku cechują się zarówno zmienną zawartością miedzi (II), jak i zróżnicowaną zawartością żelaza występującego w postaci Fe(III). Zawartość tych zanieczyszczeń jest jednym z czynników pogarszających jakość monohydratu siarczanu cynku. Eliminację miedzi z takich roztworów przeprowadzono na drodze cementacji pyłem cynkowym. Wydajność cementacji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia miedzi w roztworze, przy czym jest ona tym wyższa, im niższe jest stężenie jonów Fe(III). Niezależnie jednak od zawartości miedzi, nawet przy najniższym udziale jonów Fe(III) nie uzyskano 100% wydajności cementacji.

1. WSTĘP

W praktyce przemysłowej otrzymanie siarczanu cynku powszechnie realizuje się przez termiczny rozkład $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Proces technologiczny składa się z dwóch podstawowych etapów: otrzymywania siedmiowodnego siarczanu cynku, a następnie na jego dehydratacji. Sposób wytwarzania $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jest dobrze znany w literaturze (Pozin 1970). Proces dehydratacji powyższej soli do monohydratu w kraju prowadzi się w wyparko-suszarkach (Skoczyła i in. 1991). Taki proces wytwarzania monohydratu siarczanu cynku napotyka na wiele trudności, np. zlepianie się półproduktu w czasie obróbki termicznej czy duże straty mechaniczne (Chamer i in. 1994).

Uwzględniając ujemne strony dotychczasowych metod wytwarzania $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w skali przemysłowej, podjęte badania w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej poszły głównie w kierunku wyeliminowania dehydratacji $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na drodze termicznej. Opracowano koncepcję technologiczną otrzymywania monohydratu polegającą na wykorzystaniu efektu wysalania, odznaczająca się wielką prostotą (Jarosiński, Mazanek 1995). Metoda ta została zweryfikowana w skali przemysłowej i wdrożona w Zakładzie Produkcji Małotonażowej i Prototypów Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwi-

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

cach. Warunkiem podstawowym otrzymania powyższego produktu o żądanych właściwościach jest eliminacja zanieczyszczeń występujących w przemysłowych roztworach siarczanu cynku. Oczyszczanie surowego roztworu prowadzi się w kilku etapach. Pierwszy etap obejmuje utlenianie jonów Fe(II) do Fe(III) nadmanganianem potasu, a następnie po skorygowaniu pH roztworu do ok. 6,5, wytrąca się Fe(OH)₃. Jony Cu²⁺ usuwa się z roztworu na drodze cementacji. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od użytych tlenkowych surowców cynkonośnych. Obecnie stosowane materiały cynkonośne cechują się zwiększoną zawartością żelaza co utrudnia uzyskanie produktu o wymaganiach stawianych przez normy. Zawartość podstawowego składnika w powyższych materiałach wynosi 93–97% ZnO, domieszkami natomiast są tlenki miedzi, żelaza i ołowiu. Pozostałe zanieczyszczenia, typu Bi, Sn, Cd, Cr itp., występują praktycznie w ilościach śladowych. Obecność ołowiu w postaci tlenkowej powoduje wzrost rozchodu kwasu siarkowego w trakcie ługowania, a powstały PbSO₄ przechodzi do osadu.

Badania przedstawione w tej pracy dotyczą aspektu technologicznego i miały na celu sprecyzowanie warunków eliminacji podstawowych zanieczyszczeń, pozwalających na otrzymanie monohydratu siarczanu cynku o żądanych właściwościach.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metodyka badań

Do badań użyto czterech dowolnie pobranych próbek surowego roztworu siarczanu cynku, wykazujących zróżnicowane zawartości jonów Cu(II) oraz Fe(III) (tab. 1). Roztwory te pochodziły z Zakładu Produkcji Małotonazowej i Prototypów.

Eliminację miedzi z tych roztworów prowadzono na drodze cementacji metalicznym pyłem cynkowym, biorąc pod uwagę zawartość Cu(II) oraz Fe(III), ponieważ stężenia innych domieszek kształtowały się na niskim i stałym poziomie.

Czas cementacji wynosił 30 min. Proces realizowano przy stałej objętości roztworu, ciągle mieszając go w temperaturze otoczenia. Wytrącone osady oddzielano na filtry a z roztworów krystalizowano monohydrat na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego. Uzyskany w ten sposób osad poddawano analizie chemicznej i rentgenograficznej.

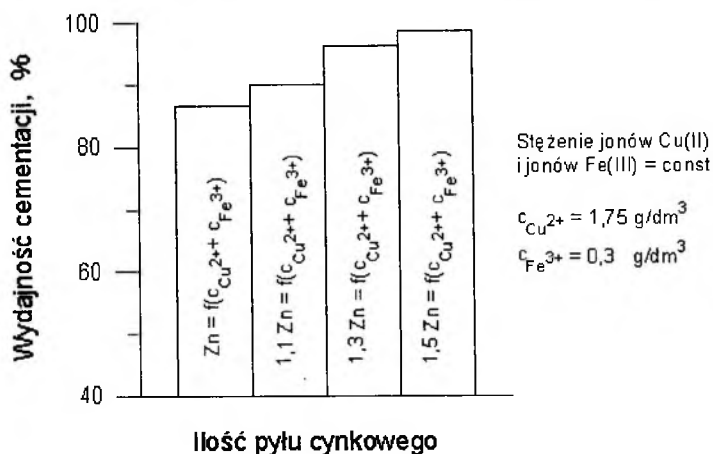
Tabela 1. Zawartość miedzi i żelaza w roztworach surowego ZnSO₄

Lp.	Cu(II) [g/dm ³]	Fe(III) [g/dm ³]
1	1,75	0,3
2	1,5	0,25
3	2,2	0,2
4	5,0	0,2

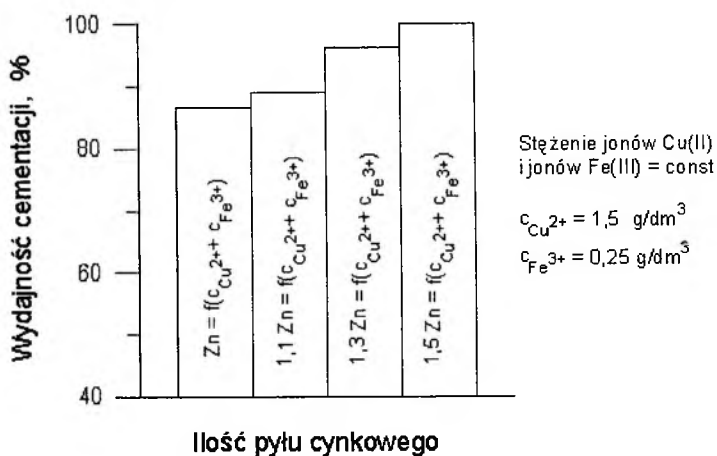
3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 1, 2, 3 i 4 przedstawiono zależności wydajności cementacji miedzi od stężenia jonów Fe(III) w roztworze przy zróżnicowanej ilości użytego metalicznego pyłu cynkowego.

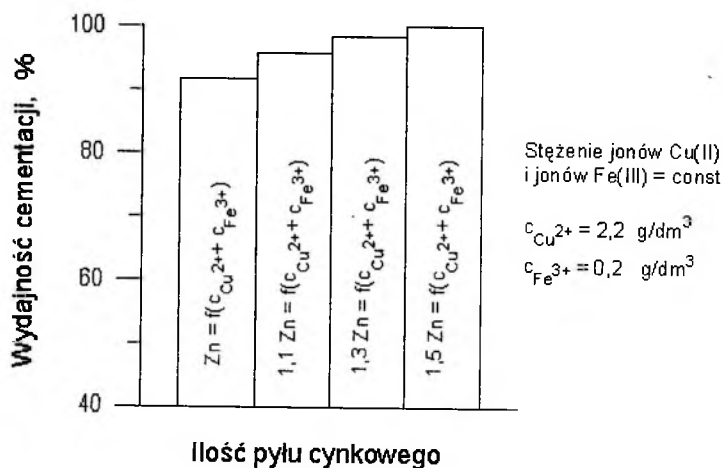
Z danych tych wynika, że wydajność cementacji wzrasta ze zwiększeniem stężenia jonów Cu(II) w roztworze. Niezależnie od stężenia miedzi w roztworze w obecności jonów Fe(III) nie można przy stechiometrycznej ilości metalicznego cynku osiągnąć wydajności cementacji równej 100%. Wynika stąd, że omawiany



Rys. 1. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 1)

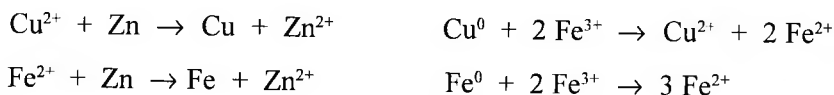


Rys. 2. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 2)



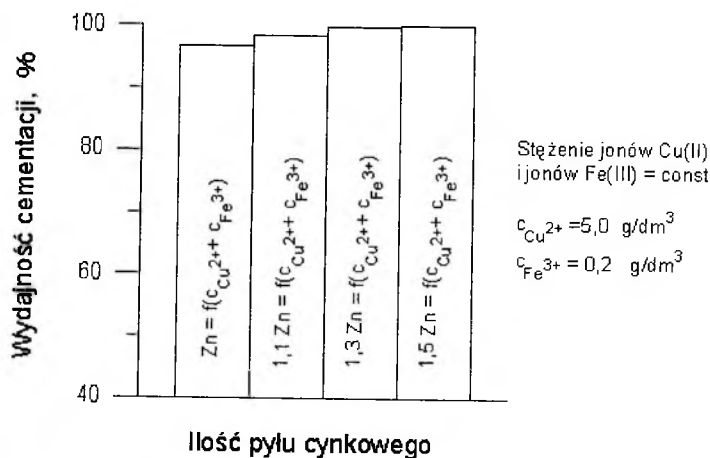
Rys. 3. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 3)

proces cementacji jest zakłócony obecnością jonów Fe(III). Przeszkadzające działanie jonów Fe(III) wynika zapewne z przebiegu równoległych reakcji:



Z powyższych reakcji wynika, że zachodzi roztwarzanie zarówno metalicznego żelaza jak i miedzi z czym związane jest większe zużycie cynku metalicznego.

Większe zużycie metalicznego cynku, konieczne do całkowitego usunięcia miedzi z przemysłowych roztworów siarczanu cynku, wynikać może także z obe-



Rys. 4. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 4)

ności niewielkich ilości jonów innych metali, które mogą współstrącać się z miedzią w czasie cementacji. Uwzględniając nawet obecność wszystkich zanieczyszczeń w roztworach charakteryzujących się potencjałem wyższym od potencjału Zn^{2+}/Zn , to zużycie cynku było wyższe niż wynikałoby to z obliczeń stechiometrycznych.

W kolejnej serii pomiarów roztwory po cementacji (roztwór nr 1) poddano procesowi krystalizacji na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego. Dyfraktogramy uzyskanych produktów potwierdziły obecność tylko $ZnSO_4 \cdot H_2O$ [4,796; 4,757; 3,948; 3,404; 3,347; 3,305; 3,057; 2,559; 2,404; 2,373; 2,338; 2,188; 2,107; 2,097; 2,053; 2,020 d(Å)]. Stopień wytrącenia manganu z badanych roztworów wynosił około 97% niezależnie od składu wyjściowego roztworów siarczanu cynku użytych w badaniach. Skład chemiczny wybranych produktów zamieszczono w tab. 2, natomiast w tab. 3 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w monohydracie siarczanu cynku.

Ze względu na to, że zawartość manganu w produkcie finalnym przekroczyła znacznie maksymalną dopuszczalną wartość określoną normą, zaistniała konieczność innego sposobu przygotowania roztworu siarczanu cynku do procesu krystalizacji. Dotychczas stosowany w warunkach przemysłowych nadmanganian potasu do utleniania Fe(II) do Fe(III) zastąpiono nadtlenkiem wodoru. Tak przygotowany roztwór cementowano pyłem cynkowym i po oddzieleniu osadu z roztworu wydzielano na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego monohydrat. Do otrzymania produktu A i B stosowano roztwory, w których w charakterze

Tabela 2. Skład chemiczny otrzymanych produktów na drodze wysalania 10 % roztworem siarczanu cynku (ppm)

Lp.	Składnik	Produkt		
		A	B	C
1	As	5	8	5
2	Pb	10	10	9
3	Co	1	1	1
4	Ni	20	23	20
5	Fe	5	595	5
6	Mn	100	123	3
7	Cd	70	70	70
8	Cu	5	96	5
9	Zn	36%	36%	36%
10	SO_4^{2-}	55%	55%	55%

A, C – produkty uzyskane z roztworu nr 1 po usunięciu miedzi na drodze cementacji przy ponadstochiometrycznej ilości cynku wynoszącej 1,5. W przypadku produktu C jony Fe(II) utleniano H_2O_2 . B – produkt uzyskany z roztworu nr 1 przy nadmiarze 1,1 stechiometrycznej ilości

Tabela 3. Maksymalne dopuszczalne zawartości domieszek (ppm)
w monohydracie siarczanu cynku, (n.o. – nie określa się)

Lp.	Składnik	PN	Norma	BBh	Grillo
1	As	2	5	1	1
2	Pb	50	10	10	10
3	Co	n.o.	n.o.	n.o.	1
4	Ni	n.o.	n.o.	n.o.	40
5	Fe	5	50	20	65
6	Mn	10	n.o.	10	80
7	Cd	n.o.	n.o.	n.o.	80
8	Cu	n.o.	100	n.o.	25

utleniacza stosowano KMnO_4 , natomiast dla próbki C utleniaczem był nadtlenek wodoru. W procesie cementacji miedzi dla próbek A i C stosowano pył cynkowy w ilości 1,5 raza większej niż wynikałoby to ze stechiometrii reakcji, zaś dla próbki B nadmiar ten wynosił 1,1.

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że zmiana sposobu utleniania żelaza wpływa istotnie na jakość produktu. Z pomiarów wynika, że jeżeli stężenie Fe(III) wynosiło $< 0,001 \text{ g/dm}^3$ wówczas zawartość żelaza w produkcie wynosiła ok 5 ppm. Dlatego też ważną z technologicznego punktu widzenia jest operacja usuwania Fe(III) z surowego roztworu siarczanu cynku. Ze wstępnych obserwacji wynika, że efektywność usuwania i koagulację osadu można zwiększyć przez ogrzanie roztworu do temperatury ok. $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

WNIOSKI

1. Procesowi krystalizacji monohydratu siarczanu cynku 10 % roztworem kwasu siarkowego towarzyszy współstrącanie soli Cu, Fe i Mn.
2. Sole manganu osiągają stopień wytrącenia około 97 % niezależnie od składu wyjściowego surowego roztworu siarczanu cynku.
3. Im wyższy stopień usunięcia jonów Fe(III) z roztworu surowego tym wyższy stopień cementacji miedzi.
4. Przy ścisłym przestrzeganiu parametrów procesu cementacji możliwe jest otrzymanie $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o żądanych wskaźnikach jakościowych.
5. Praktykowany dotąd sposób utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) jest przyczyną podwyższonej zawartości manganu w produkcie finalnym. Pożądane jest prowadzenie procesu utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) za pomocą nadtlenu wodoru.

LITERATURA

- CHAMER R., JAROSIŃSKI A., MAZANEK CZ. (1994), *Teoria i praktyka otrzymywania jednowodnego siarczanu cynku*, Materiały z I Kongresu Technologii Chemicznej, Szczecin.
- JAROSIŃSKI A., MAZANEK CZ. (1995), *Technologiczne aspekty otrzymywania monohydratu siarczanu cynku*, Zesz. Nauk. Pol. Krak., s. Chemia (w druku).
- POZIN M.E., (1970), *Technologia soli mineralnych (Technologia mineralnych solej)*, Chimija, Leningrad.
- SKOCZYLAŚ A., LESZCZYŃSKA L., DZIEK J. (1991), Raport SPR 47/91, *Badania procesu odwadniania siedmiowodnego siarczanu cynku do monohydratu*, Inst. Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej.

Jarosiński A., Mazanek Cz., (1995), Copper elimination by cementation from raw solutions to obtain zinc sulphate monohydrate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 101–107 (Polish text)

Industrial zinc sulphate solutions have varying content of copper and Fe(III). The content of these impurities is one of the factors responsible for degradation of zinc sulphate monohydrate quality. The elimination of copper from zinc solutions was achieved by cementation with zinc dust. It has been determined that the cementation efficiency increases with the increase of copper concentration in the solution, being the higher, the smaller the amount of Fe(III) ions. Nevertheless, irrespective of copper content, the cementation was less than 100%, even at a low concentration of Fe(III) ions.

Ludwik DOMKA*

WPLYW PARAMETRÓW STRĄCANIA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WĘGLANU WAPNIA OTRZYMYWANEGO Z KREDY NATURALNEJ

Zbadano możliwość otrzymywania strącanego węglanu wapnia o strukturze kalcytu ze złoża kredy kornickiej. Węglany wapnia otrzymywano metodą saturacyjną poddając karbonizacji roztwór wodorotlenku wapnia pochodzący z kalcynacji kredy. Dodatkowo podczas saturacji układ aktywowano przez dodatek związków powierzchniowo czynnych. Wykonano podstawowe badania fizykochemiczne strączanych i aktywowanych węglanów wapnia. Otrzymane próbki węglanów, stosowane jako napełniacze średnioaktywne, testowano w kauczuku butadienowo-styrenowym, poliuretanie i polichloroku winylu. Stwierdzono przydatność odpowiednio aktywowanych węglanów wapnia w układach polimerowych.

1. WSTĘP

Problem otrzymywania strącanego węglanu wapnia o koloidalnych rozmiarach cząstek został opanowany (Domka 1979, 1982, 1979), ale brak jest szczegółowych informacji technologicznych przy otrzymywaniu go z kred naturalnych. Kredy naturalne poddaje się kalcynacji i z uzyskanego po gaszeniu roztworu wodorotlenku wapnia otrzymuje się CaCO_3 . Do tego celu najlepiej nadaje się metoda saturacyjna (Domka 1979). Obok istotnego zagadnienia strącania wysoko zdyspergowanego węglanu wapnia ważnym problemem jest uzyskiwanie go w formie kalcytowej. Również w literaturze można spotkać metody prowadzące do otrzymywania wysoko zdyspergowanego kalcytu (Kranz 1978, 1978).

Węglan wapnia odznacza się właściwościami hydrofilowymi. Wobec tego jest zwilżalny przez rozpuszczalniki polarne i trudno zwilżalny przez węglowodory (np. kauczuk butadienowo-styrenowy, poliuretany, polichlorek winylu itp.). Istotne znaczenie ma aktywacja strącanego węglanu wapnia w etapie procesu saturacyjnego. Substancje stosowane do aktywacji można podzielić na dwie zasadnicze grupy, przyjmując za kryterium ich działanie między polimerem a cząstkami napełniacza (Plueddemann 1974). Do pierwszej grupy należą substancje powierzchniowo-czynne o charakterze oleofilowym, zmniejszające napięcie powierzchniowe

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

na granicy faz napełniacz-polimer. Są to wyższe kwasy tłuszczowe, kwas sorbowy, estry kwasów tłuszczowych i inne. Do drugiej grupy zaliczamy te substancje, które ułatwiają powstawanie wiązań chemicznych między powierzchniowymi grupami funkcyjnymi wprowadzonymi do napełniacza, a rodnikami polimerów. Należą tu związki zawierające grupę hydroksylową, jak np. glikole, aminy itp. (Mittal 1992).

Celem podjętych badań jest ustalenie wpływu wybranych związków powierzchniowo czynnych na jakość i właściwości fizykochemiczne strącanego węgla wapnia.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały

Strącany węgiel wapnia otrzymywano z kredy naturalnej pochodzącej ze złoża Kornica (znajdującego się w woj. białopodlaskim w gminie Kornica) oraz do celów porównawczych z chemicznie czystego tlenku wapnia. Do aktywacji węgla wapnia w trakcie strącania stosowano następujące związki: glikol etylenowy, glikol polioksyetylenowy (PG 4000), glutaminian sodu, kwas sorbowy i olej talowy.

2. Opis badań

Podczas strącania osadów węgla wapnia korzystano z metody saturacyjnej (Domka 1979). Materiał wyjściowy (kreda) przeznaczony do otrzymywania węgla wapnia poddawano każdorazowo wypalaniu w piecu o temp. 1000 °C przez 3 h (Domka 1993). Procesowi rozkładu kredy towarzyszyło również wypalanie zanieczyszczeń organicznych oraz mineralnych. Otrzymany po wyprażeniu tlenek wapnia w celu ujednoczenia uziarnienia przesiewano przez sito 63 μm. Uzyskany tlenek wapnia z rozkładu kredy oraz CaO ch.cz. poddawano procesowi gaszenia, otrzymując roztwory wodorotlenku wapnia. Podczas saturacji roztworu Ca(OH)₂ zwrócono uwagę na takie parametry, jak: stężenie roztworu, temperaturę procesu, szybkość saturacji i mieszania oraz inne. Założeniem pracy było otrzymanie cząstek węgla wapnia o rozdrobnieniu poniżej 1 μm. Saturację prowadzono w temperaturze poniżej 10 °C, zapewniając ciągłe odprowadzanie ciepła egzotermicznej reakcji. Proces prowadzono w odpowiednio przygotowanym termostacie. Dwutlenek węgla dozowano z szybkością 10 dm³/(min · dm³) mieszaniny reakcyjnej. Szybkość przepływu mierzono za pomocą przepływomierza. Optymalny czas procesu saturacji wynosił 60 min. Otrzymany osad węgla wapnia pozostawiano na okres 1 h, następnie dekantowano i odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad suszono w temp. ok. 50 °C rozkładając go w cienkich warstwach w suszarce. W celach porównawczych zawiesinę węgla wapnia po strąceniu suszono bezpo-

średnio w suszarce rozpyłowej produkcji Niro Atomizer (Dania) typu Mimor 53. Wyszuszony węglan wapnia rozdrabniano w młynie udarowym typu 02 firmy Fritsch (Niemcy) i przesiewano. Tak otrzymany strącany węglan wapnia używano do dalszych badań. Otrzymywano również węglany wapnia aktywowane w trakcie realizacji procesu saturacji. Ilość aktywatora obliczano w stosunku do ilości wytrącającego się osadu węglanu wapnia. Aktywatory wprowadzano do roztworu wodorotlenku wapnia w odpowiedniej proporcji jednocześnie dozując gazowy CO₂ przy nie zmienionych pozostałych warunkach procesu. Wszystkie otrzymane próbki strącanego CaCO₃ poddano podstawowym badaniom fizykochemicznym. Oznaczano wilgotność, części nierozpuszczalne w 15% HCl, alkaliczność, gęstość właściwą, gęstość nasypową i usadową oraz punkt spływania. Powierzchnię właściwą strącanych węglanów wapnia wyznaczano metodą chromatograficzną (Paryjczak 1975), bazując na krzywej desorpcji azotu w temperaturze 260 °C. Strukturę krystaliczną otrzymanych produktów oznaczano metodą dyfraktometryczną, za pomocą aparatu rentgenowskiego TUR-M-61. CaCO₃ stosowano jako napełniacze kauczuku butadienowo-styrenowego, poliuretanów i polichlorku winylu (PVC). Mieszanki oraz wulkanizację oraz oznaczanie podstawowych wskaźników wulkanizatów wykonano wg metodyki standardowej (Domka 1994). Polimery uretanowe otrzymywano metodą dwuetapową prepolimerową (Krysztafkiewicz 1987). Strącany węglan wapnia wprowadzano do polimeru w trakcie sieciowania (Krysztafkiewicz 1987). Sporządzano również mieszanki PVC w formie folii napełnionej strącanym CaCO₃. Mieszanki wykonano oraz badania fizykomechaniczne prowadzono wg wcześniej opracowanych metod (Domka 1994).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1. zestawiono wykaz próbek strącanych węglanów wapnia w zależności od tego czy proces saturacji był aktywowany czy nie.

W tabeli 2. podano charakterystykę fizykochemiczną strącanych CaCO₃.

Wyniki pomiarów alkaliczności zawarte w tab. 2 określają procentową zawartość CaO w strącanych CaCO₃ aktywowanych i nieaktywowanych. Jest ona niewielka dla wszystkich prób, waha się w granicach 0,02–0,20%. Wprowadzone aktywatory nie mają większego wpływu na alkaliczność, co wydaje się zrozumiałe. Podwyższona alkaliczność jest czynnikiem niekorzystnym, zwłaszcza przy stosowaniu węglanów jako napełniaczy mieszanek gumowych (przyspieszanie wulkanizacji). Obserwujemy wyraźny wpływ aktywatorów na powierzchnię właściwą strącanych CaCO₃. Powierzchnia właściwa strącanych CaCO₃ na bazie chemicznie czystego CaO (16,2 m²/g) niewiele różni się od tego samego preparatu modyfikowanego kolejno glikolem etylenowym, glikolem polioksyetylenowym i kwasem sorbowym. Najniższą wartość (3-krotnie) miał preparat modyfikowany olejem talowym. Brak spodziewanego wyraźnego zwiększenia powierzchni węgla-

Tabela 1. Wykaz próbek strąconych węglanów wapnia nieaktywowanych i aktywowanych w procesie saturacji

Symbol próbki	Dodatek aktywatorów w trakcie strącania CaCO ₃
I-O I-K	bez dodatku aktywatora
II-O II-K	aktywowano glikolem etylenowym (2%)
III-O III-K	aktywowano poliglikolem 4000 (2%)
IV-O IV-K	aktywowano kwasem sorbowym (2%)
V-O V-K	aktywowano olejem talowym (2%)
VI-O VI-K	aktywowano glutaminianem sodu (2%)

O – węglan wapnia otrzymany z CaO ch.cz.

K – węglan wapnia otrzymany z CaO pochodzącego z kredy kornickiej

nów aktywowanych w trakcie ich strącania spowodowany został prawdopodobnie utworzeniem się aglomeratów w wyniku powlekania cząstek CaCO₃ związkami organicznymi, które są niedostępne dla adsorbującego się gazu (Domka, 1993).

Spośród otrzymanych preparatów najniższą gęstością nasypową charakteryzują się strącone CaCO₃ aktywowane i nieaktywowane otrzymane z surowca kornickiego (wartość gęstości nasypowej mieści się w granicach 210–280 g/dm³).

Tabela 2. Własności fizykochemiczne strąconych CaCO₃

Symbol próbki	NR %	Alkaliczność w przeliczeniu na CaO, %	Wilgotność %	Powierzchnia właściwa m ² /g	Gęstość właściwa g/cm ³	Gęstość		Punkt sypowania cm ² /10g
						nasypowa g/cm ³	usadowa g/cm ³	
I-O	–	0,02	0,15	16,2	2,68	480	720	18,1
I-K	0,93	0,09	0,10	7,4	2,57	210	450	14,6
II-O	–	0,08	0,18	14,0	2,78	573	800	17,4
II-K	0,87	0,10	0,12	26,4	2,75	227	415	18,4
III-O	–	0,07	0,32	13,8	2,65	523	850	17,3
III-K	0,64	0,98	0,18	17,0	2,40	290	500	17,8
IV-O	–	0,05	0,15	6,1	2,70	332	620	27,3
IV-K	0,63	0,11	0,19	7,4	2,70	278	550	26,8
V-O	–	0,05	0,08	17,6	2,58	440	710	27,2
V-K	0,78	0,11	0,18	9,9	2,38	280	670	26,8

Preparaty otrzymane z chemicznie czystego CaO odznaczają się natomiast znacznie większymi gęstościami nasypowymi. Przyczyną tego zjawiska jest otrzymywanie węglanów o silnie rozwiniętej powierzchni zewnętrznej (odznaczają się bardzo niską gęstością nasypową ok. dwukrotnie niższą niż produkty o powierzchni zewnętrznej gładkiej). Tych porównań rozwinięcia powierzchni dokonano na podstawie mikrofotografii elektronowych (Domka, w druku).

Praktycznym sposobem określenia wpływu wprowadzonego aktywatora do reakcji strącanego CaCO₃ na stopień hydrofobowości jest metoda wyznaczania tzw. punktu spływania. Z wartości punktu spływania można z grubsza wnioskować o efektywności aktywacji powierzchni napełniacza. Z tabeli 2. wynika, że działanie hydrofobizujące zaznacza się w przypadku działania aktywatorów użytych do tego celu – oleju talowego i kwasu sorbowego. Wyższe wyniki uzyskano w tym względzie dla strącanego CaCO₃ otrzymanego z surowca kornickiego, a niższe dla węglanu otrzymanego z chemicznie czystego CaO.

Aktywatory zawierające grupy hydroksylowe (glikol, poliglikol i glutaminian sodu) praktycznie nie hydrofobizują powierzchni. Z tego względu nie zamieszczono wyników uzyskanych podczas aktywacji glutaminianem sodu.

Badania rentgenowskie strącanych CaCO₃ aktywowanych i nieaktywowanych pozwoliły ustalić, że wszystkie badane próbki zawierają tylko jedną formę krystaliczną romboedrycznej odmiany CaCO₃ – kalcytu. Nie ustalono obecności odmiany aragonitowej. Wstępna analiza linii dyfrakcyjnych węglanów otrzymanych z kredy kornickiej wykazała obok zawartości dużej ilości kalcytu obecność śladów β-kwarcu. W tabeli 3. zamieszczono wyniki badań fizykochemicznych wybranych próbek strącanego CaCO₃ suszonych na instalacji Niro-Atomizer. Jak wynika z tabeli 3., suszenie w fazie rozpyłowej wyraźnie przyczynia się do poprawy parametrów fizykochemicznych strącanego CaCO₃. Szczególnie uwidoczniło to przy oznaczaniu gęstości nasypowej i usadowej, które maleją, co przyczynia się do uzyskania produktów pulchnych i lekkich. Poprawie ulega również powierzchnia właściwa, co sugeruje, że powierzchnia tak wysuszonych strącanych CaCO₃ jest aktywniejsza o bardziej rozwiniętej morfologii.

W tabeli 4. zestawiono wyniki badań fizykomechanicznych wulkanizatów na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego oraz optymalne czasy wulkanizacji. Wartości modułów są różnorodne, największe wartości osiągnęły wulkanizaty oparte na strącanym CaCO₃ aktywowanym glikolem etylenowym oraz glikolem polioksyetylenowym, natomiast aktywowane olejem talowym i kwasem sorbowym uzyskują wyniki gorsze.

Lepsze efekty wzmacniające uzyskane w wulkanizatach zawierających napełniacze modyfikowane związkami organicznymi zawierającymi grupy hydroksylowe można tłumaczyć utworzeniem wiązań o charakterze chemicznym między cząstkami napełniacza a łańcuchami polimeru, właśnie poprzez wprowadzoną grupę OH.

Wytrzymałość na rozciąganie zależy przede wszystkim od stopnia zdyspergowania napełniacza w mieszanec, co jest efektem zarówno rozdrobnienia napełniacza jak i jego powinowactwa do polimeru.

Tabela 3. Własności fizykochemiczne strącanego CaCO_3 po suszeniu na instalacji Niro-Atomizer

Symbol próbki	Gęstość		Powierzchnia właściwa m^2/g	Punkt sypnięcia $\text{cm}^3/10\text{g}$
	nasypowa g/dm^3	usadowa g/dm^3		
I-O'	400	620	18,5	18,5
I-K'	180	400	10,2	15,0
II-O'	510	740	16,5	17,7
II-K'	200	360	27,7	18,8
IV-O'	300	520	8,8	27,5
IV-K'	220	500	8,2	27,0

Tabela 4. Własności fizykomechaniczne wulkanizatów napełnionych różnymi rodzajami strącanego CaCO_3 nieaktywowanych i aktywowanych

Symbol próbki	H	E_1	M-100	M-300	M-500	Er	Et	Rr	Czas wulkanizacji min
	$^{\circ}\text{Sh}$	%	MPa	MPa	MPa	%	%	MPa	
Kauczuk Ker1500 nienapełniony	35	50	0,8	1,1	1,5	550	18,0	1,4	80
I-O	57	50	1,0	1,5	2,1	770	19,0	5,1	30
I-K	59	42	1,3	1,8	4,0	720	28,0	8,1	20
II-O	57	40	1,6	1,8	3,2	670	24,0	8,5	40
II-K	51	48	1,1	2,0	3,4	790	24,0	11,5	20
III-O	55	44	1,4	1,7	3,4	860	30,0	12,4	15
III-K	56	52	1,1	2,0	3,7	720	20,0	8,5	20
IV-O	60	42	1,7	1,9	3,0	740	28,0	9,7	50
IV-K	55	52	1,1	1,8	3,0	760	16,0	6,8	40
V-O	59	42	1,9	2,5	5,1	680	31,0	14,2	30
V-K	55	53	1,1	1,6	2,3	760	18,0	5,6	40
I-O'	57	52	1,3	1,7	2,4	750	18,0	6,8	25
I-K'	60	45	1,4	2,9	4,2	700	24,0	10,6	25
II-O'	58	48	1,9	2,7	3,9	650	21,0	10,2	40
II-K'	52	50	1,5	2,4	3,9	750	22,0	13,7	20
IV-O'	58	45	2,0	2,7	3,7	710	25,0	11,1	40
IV-K'	56	56	1,4	2,3	3,7	710	13,0	8,1	30

Analiza wyników (tab. 4) wskazuje na ogólny wzrost wskaźnika wytrzymałości na rozciąganie R_r . Strącany CaCO_3 aktywowany i nieaktywowany wpływa korzystnie na właściwości wzmacniające mieszanek. Fakty te pozwalają zaliczyć strącany CaCO_3 do napełniaczy średnio aktywnych.

Wulkanizaty napełnione strącanym CaCO_3 aktywowanym i nieaktywowanym, ale suszone na instalacji Niro-Atomizer odznaczają się wyraźnie podwyższonymi parametrami wytrzymałościowymi. Istotną rolę odgrywa tu poprawa dyspersji napełniaczy węglanowych oraz fakt, że przy takim sposobie suszenia rozbiciu ulegają aglomeraty cząstek rzutuujące w dużym stopniu na wytrzymałość wulkanizatu. Strącane CaCO_3 powinny więc być suszone w fazie rozpyłowej, co przyczynia się do uzyskiwania cząstek nie tylko drobnych, ale o wąskim przedziale rozrzutu ziaren.

W tabeli 5. zamieszczono wyniki badań wytrzymałościowych poliuretanów napełnionych strącanym CaCO_3 aktywowanym i nieaktywowanym o optymalnych własnościach. Wybrano tu takie napełniacze, które nie tylko ze względu na swoją niską gęstość nasypową ale również obecność grup funkcyjnych (-OH pochodzących z aktywacji podczas strącania) mogą być w tym celu najbardziej przydatne.

Jak wynika z tab. 5. oba rodzaje strącanego CaCO_3 aktywowane w trakcie saturacji glikolem etylenowym wyraźniej podwyższają parametry wytrzymałościowe poliuretanów. Zauważono ponadto, że wszystkie strącane CaCO_3 łatwo wprowadzają się do układu poliuretanowego, co jest istotne zwłaszcza przy przeniesieniu skali napełniania poliuretanów do skali technologicznej.

Wykonano ponadto test z wybranymi strącanymi CaCO_3 aktywowanymi i nieaktywowanymi, pod kątem ich wpływu na stabilność termiczną mieszanek PWC i na czas ich żelowania. W tabeli 6. przedstawiono ocenę jakości folii z PWC na podstawie badań czasu żelowania i stabilności.

Istotną wielkością jest moment obrotowy, który określa stopień plastyczności mieszanki w danej temperaturze, przy czym, im większy moment, tym stopień plastyczności jest niższy. Na szczególne wyróżnienie zasługuje folia napełniona

Tabela 5. Własności fizykomechaniczne poliuretanów napełnionych wybranymi strącanymi CaCO_3 (po suszeniu w suszarce rozpyłowej). Zastosowano 30 cz.wag. strącanego CaCO_3 na 100 cz.wag. poliuretanu)

Symbol próbki	M-100 MPa	R_r MPa	Er %	H "Sh
I-O'	1,1	1,3	220	62
I-K'	1,3	1,4	220	64
II-O'	1,4	1,6	220	63
II-K'	1,6	1,7	220	65
IV-O'	1,4	1,5	210	63
IV-K'	1,5	1,6	200	64

Tabela 6. Ocena jakości folii z PVC napełnionej różnymi rodzajami strącanego CaCO_3 po suszeniu rozpyłowym

Czas początkowy żelowania = 1,5 min

Symbol próbki	Temperatura masy °C	Czas żelowania min	Stabilność min	Maksymalny moment obrotowy pm	Minimalny moment obrotowy pm
I-O'	181 (136)	5,2	21,0	2350	1100
I-K'	180 (136)	5,5	21,0	2400	1105
II-O'	180 (134)	7,0	22,0	2350	1100
II-K'	180 (134)	7,0	22,0	2400	1180
IV-O'	178 (138)	8,5	23,5	2000	1040
IV-K'	174 (124)	9,0	24,5	2000	1050

strącanym CaCO_3 aktywowanym w trakcie strącania kwasem sorbowym – maksymalny moment obrotowy spada do 2000 pm, natomiast minimalny moment do wartości 1500 pm (tab. 6)

4. PODSUMOWANIE

Otrzymywano wysoko zdyspergowany strącany węglan wapnia z tlenku wapnia pochodzącego z kredy ze złoża Kornica. Udowodniono, że uzyskane w ten sposób węglany wapnia charakteryzują się lepszymi parametrami fizykochemicznymi, aniżeli węglany wapnia uzyskane z CaO ch.cz. Strącane węglany wapnia otrzymano metodą saturacyjną. Bardzo pozytywnie należy ocenić wpływ aktywatorów dodawanych w trakcie saturacji na własności fizykochemiczne, a także użytkowe strącanych węglanów wapnia.

Węglany wapnia aktywowane w trakcie strącania glikolem etylenowym lub polioksyetylenowym powodują zdecydowaną poprawę parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów z kauczuku butadienowo-styrenowego w porównaniu do sytuacji napełniania węglanami niemodyfikowanymi. W przypadku użycia strącanych CaCO_3 w poliuretanach modyfikacja glikolami, jak również kwasem sorbowym, przyczynia się do uzyskania produktów o wyższej wytrzymałości mechanicznej (moduły i wytrzymałość na rozciąganie). Ponadto strącany CaCO_3 aktywowany kwasem sorbowym w najwyższym stopniu poprawia jakość folii z PVC (momenty obrotowe i stabilność).

LITERATURA

- DOMKA L. (1979), *Wpływ warunków doświadczalnych na własności fizykochemiczne strącanego węglanu wapnia*, Poznań, Wyd. UAM.
- DOMKA L. (1979), *Badania nad otrzymywaniem wysokozdyspergowanego strącanego węglanu wapniowego*, Szkło i Ceramika, **30**, 133.
- DOMKA L., BERGANDY W. (1982), *Krajowe kredy naturalne i wapienie jako surowce do produkcji strącanego węglanu wapniowego*, Cement, Wapno, Gips, **11/12**, 169.
- DOMKA L. (1993) *Surface Modified Precipitated Calcium Carbonates at a High Degree of Dispersion*, Colloid Polymer Sci., **271**, 1091.
- DOMKA L. (1994), *Modyfikowana kreda naturalna ze złoża Kornica jako napelniacz elastomerów*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, **28**, 187.
- DOMKA L. (1994), *Zastosowanie krajowych kred w przetwórstwie PCW*, Inżynieria Materiałowa, **15**, 20.
- DOMKA L., *Modification of the Kornica Chalk with Various Proadhesive Compounds*, J. Adhesion Sci. Technol., (przyjęte do druku).
- KRANZ M., DOMKA L. (1978) *Wpływ warunków strącania na wielkość i kształt cząstek węglanu wapniowego*, Cement, Wapno, Gips, **3**, 89.
- KRANZ M., DOMKA L. (1978), *Warunki syntezy węglanu wapniowego aktywowanego olejem kokosowym*, Cement, Wapno, Gips., **12**, 328.
- KRANZ M., DOMKA L. (1978), *Ocena przydatności modyfikowanych strącanych węglanów wapniowych jako napelniaczy mieszanek gumowych*, Cement, Wapno, Gips., **11**, 299.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., MAIK M. (1987), *Modified Precipitated Silicas as Polyurethane Fillers*, Colloid Polymer Sci., **265**, 704.
- MITTAL K.L. (1992), *Silane and Other Coupling Agents*, Utrecht, VSP.
- PARYJCZAK T. (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.
- PLUEDEMANN E.P. (1974), *Interfaces in Polymer Composites*, New York, Academic Press.

Domka L., Effect of precipitation parameters on chemical and physical properties of calcium carbonate produced from natural chalk, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **29**, 109–117, (Polish text)

Precipitation of calcium carbonate with calcite structure from Kornica chalk was investigated. Calcium carbonate was produced by carbonization of calcium hydroxide which was a product of the chalk calcination. During saturation the system was additionally activated with a small amount of surfactants. Basic physical and chemical properties of the precipitated calcium carbonate were investigated. The obtained samples of calcium carbonate were tested as fillers of moderate activity for butadiene-styrene rubber, polyurethane and polyvinyl chloride. The tests have proved that calcium carbonate after appropriate activation can be used as a filling material in polymer products.

Andrzej JAROSIŃSKI *, Andrzej WÓJTOWICZ*

ANALIZA FAZOWA PRODUKTÓW SPIEKANIA ODPADÓW POCHROMOWYCH

Celem pracy było określenie składu fazowego produktów spiekania różniących się stosunkiem molowym $\text{CaO} : \text{CrO}_3$, a otrzymanych z odpadów pochromowych. W badaniach strukturalnych stosowano analizę mikroskopową, rentgenowską oraz spektrofotometryczną podczerwieni. Na podstawie składu chemicznego i wyników jakościowych analiz fazowych określono ilościowy skład omawianych produktów. Stwierdzono, że zasadniczą fazą produktów spiekania był chromian wapnia w ilości 50%.

1. WSTĘP

Zarówno duża masa powstających odpadów pochromowych, jak i wysoka w nich zawartość chromu w ogólnym bilansie oddziałuje niekorzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania chromianu sodu. Kierunki badań nad nową technologią otrzymania chromianu sodu zmierzają do opracowania takich metod wytwarzania, które pozwoliłyby ograniczać ilość odpadów na jednostkę produktu, na stworzenie zamkniętych bezodpadowych procesów technologicznych itp. Optymalnym rozwiązaniem jest zastąpienie rudy chromowej odpadowymi materiałami chromonośnymi. Taki sposób wykorzystania odpadów pochromowych rozwiązuje równocześnie wiele zagadnień technologiczno-ekonomicznych i zapobiega zanieczyszczeniom środowiska.

Niezależnie od pochodzenia odpadów pochromowych, można je przerabiać na związki chromu na drodze hydrometalurgicznej lub kalcynacji (Pawłowski i inni 1986, Kowalski 1990). Ze względu na wymóg stosowania silnych utleniaczy Cr(III) do Cr(VI) hydrometalurgiczna przeróbka chemiczna omawianych odpadów napotyka na różne trudności (oczyszczanie roztworów, nadmierna korozja urządzeń itp.). Z tych też względów na świecie praktycznie związki chromu wytwarza się na drodze kalcynacji surowca chromonośnego z sodą oraz wypełniaczem, którego zadaniem jest nadanie masie reagującej odpowiedniej porowatości, wiązanie zanieczyszczeń, zapewnienie odpowiednio wysokiego interwału tempe-

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

raturowego procesu spiekania itp. Wybór oraz przydatność danego wypełniacza jest limitowana względami natury technologiczno-ekonomicznej.

Dane eksperymentalne wskazują, że proces utlenienia chromitu wapnia do CaCrO_4 przebiega w atmosferze powietrza w temperaturze poniżej 100°C (Kilau i in. 1984). Dane te świadczą o możliwości przeprowadzenia Cr(III) do Cr(VI) w temperaturach niższych od temperatury stosowanej w klasycznym procesie wytwarzania Na_2CrO_4 .

Potwierdzają to także wyniki badań nad utlenieniem chromu we wsadach sporządzanych z odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia (Jarosiński, Jarosińska 1992). Odzysk chromu z pogalwanizerskich odpadów pochromowych na drodze kalcynacji w znacznym stopniu zależy od stopnia utleniania Cr(III) do Cr(VI), na który wpływają takie parametry jak skład wsadu, temperatura oraz czas kalcynacji (Pawłowski i in. 1986, Jarosiński, Jarosińska 1982).

Ponadto o wskaźnikach technologicznych, to jest stopniu utlenienia, wydajności procesu, ilości odpadów czy oczyszczaniu roztworu, w znacznej mierze decyduje skład fazowy spieków oraz związane z nim własności fizykochemiczne.

Zadaniem niniejszej pracy było określenie składu fazowego produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych otrzymanych według metody opisanej w pracy (Jarosiński 1982). Znajomość składu fazowego powinna przyczynić się do wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą spieku a ich właściwościami fizykochemicznymi.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Metodyka badań

W badaniach strukturalnych stosowano analizę mikroskopową, rentgenograficzną oraz spektrofotometryczną w podczerwieni, analogicznie jak w pracy (Jarosiński 1987). Analizy chemiczne wykonano metodami konwencjonalnymi z wyjątkiem analiz na zawartość sodu, który oznaczono za pomocą fotometru płomieniowego.

2. Charakterystyka produktów spiekania

Zasadniczą serię pomiarów wykonano dla trzech spieków otrzymanych przez kalcynację wsadów sporządzonych z pogalwanizerskich odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia w warunkach opisanych w pracy (Jarosiński, Jarosińska 1992). Proces kalcynacji prowadzono w optymalnej temperaturze 900°C przez okres 4 godzin. Dla celów porównawczych określono skład fazowy spieku chromowego pochodzącego z bieżącej produkcji chromianu sodu (Z.Ch. „Alwerinia”). Skład chemiczny badanych spieków oraz wartości modułów zamieszczono w tabeli 1. Moduły te obliczono według następujących wzorów:

$$M_{Ca} = \frac{[CaO]}{[CrO_3]}, \quad M_{Na} = \frac{[Na_2O]}{[CrO_3]},$$

symbole w nawiasach oznaczają udziały molowe odpowiednich składników w spiekach.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynikają różnice pomiędzy produktami spiekania otrzymywanymi z pogalwanizerskich odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia a spiekami przemysłowymi uzyskanymi ze wsadu: ruda chromowa, soda oraz dolomit. Przemysłowe spieki cechują się wartością modułu $M_{Na} = 1,00$ co wskazuje, że ilość sody była wystarczająca do całkowitego związania CrO_3 w chromianie sodu, ale niewystarczająca do pełnego związania CrO_3 i Al_2O_3 w Na_2CrO_4 i $NaAlO_2$.

Zadaniem tlenku wapnia w spiekach przemysłowych jest wiązanie zanieczyszczeń takich jak SiO_2 czy Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 .

W przypadku produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych wartości modułów M_{Na} były znacznie niższe, rzędu 0,12, natomiast spieki te różniły się między sobą w sposób istotny wartościami M_{Ca} . Stopień utlenienia chromu dla badanych spieków o module $M_{Ca} > 1$ jest porównywalny ze stopniem utlenienia chromu uzyskanym dla przemysłowych osadów. Stopień rozkładu, charakteryzujący rozpuszczalność związków $Cr(VI)$ zawartych w spiekach wynosi średnio ok. 12%. Dlatego też, zgodnie z założeniami przedstawionymi w pracy (Jaro-

Tabela 1. Skład chemiczny produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych oraz przemysłowych spieków chromowych (% wag.)

Lp.	Składnik	Nr badanego spieku			Spiek przemysłowy
		1	2	3	
1	$(CrO_3)H_2SO_4$	39,8	42,8	41,3	25,0
2	$(CrO_3)H_2O$	6,9	6,5	5,8	–
3	Cr_2O_3	14,2	7,1	6,3	4,6
4	CaO	26,1	30,6	33,6	18,2
5	SiO_2	0,6	0,5	0,5	3,6
6	Fe_2O_3	6,7	5,5	5,2	7,5
7	Al_2O_3	3,2	2,2	2,2	3,9
8	MgO	2,3	2,0	2,0	16,8
9	Na_2O	4,4	4,1	3,8	19,3
10	SO_3	2,2	2,0	2,0	–
11	M_{Ca}	0,797	1,048	1,210	–
12	M_{Na}	0,118	0,127	0,121	1,00
13	α	68,0	82,1	83,3	80,4
14	β	11,4	12,5	11,7	–

siński, Jarosińska 1992), podstawowym składnikiem powinien być chromian wapnia.

3. BADANIA FAZOWE

Analiza mikroskopowa wykazała, że zarówno spiek przemysłowy, jak i produkty spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych są zróżnicowane pod względem granulometrycznym oraz składu mineralnego. Zasadniczą masę badanych spieków stanowi substancja o rozmiarach ziarn poniżej 5 μm o barwach pomiędzy kolorem brunatnym a szarym. W masie próbek tkwią także niewielkie samodzielne ziarna oraz mikrokryształiczne agregaty. Drobne i mikrokryształiczne, a częściowo izotropowe ma tło we wszystkich przypadkach zabarwienie żółte pochodzące od chromianu wapnia oraz Na_2CrO_4 . Agregaty są przeważnie szare i miejscami zielonkawe o wysokim współczynniku załamania światła. Prawdopodobnie jest to chromit wapnia. Obecności tego minerału nie stwierdzono w spiekach przemysłowych. W skład tych mikrokryształicznych agregatów wchodzi siarczan wapnia oraz inne fazy niezidentyfikowane metodami optycznymi. Podrzednie występuje hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w postaci samodzielnych ziarn, barwy brunatnej z ciemnymi obwódkami. Tych dwóch ostatnich faz nie stwierdzono w spiekach przemysłowych, natomiast zawierają one anizotropowy brownmillerit oraz peryklaz izotropowy o wysokim współczynniku załamania światła.

Wyniki analizy rentgenowskiej badanych spieków otrzymanych w pogalwanizerskich wskazują na obecność tylko dwóch faz: Na_2CrO_4 i CaCrO_4 . Przykładowo na rys. 1. przedstawiono dyfraktogram dla spieku nr 2.

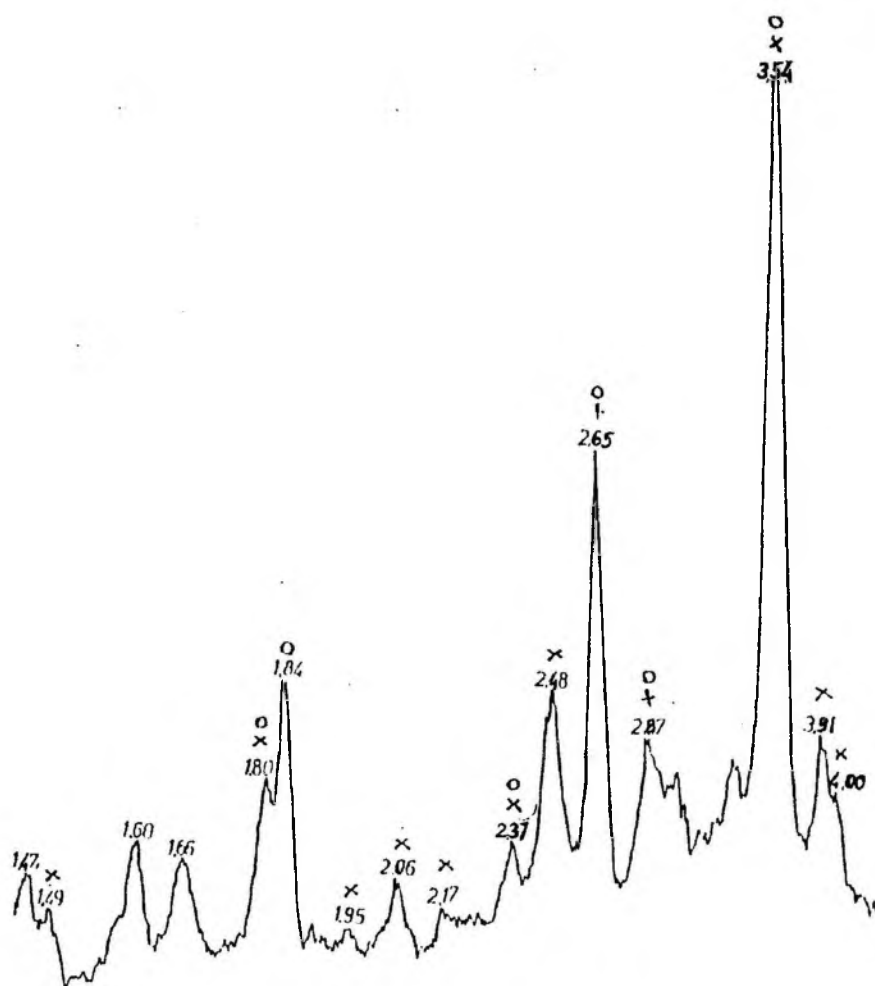
W celu bliższego wnikięcia w skład fazowy omawianych spieków wykonano badania uzupełniające. Wyodrębniono 2 frakcje: rozpuszczalną oraz nierozpuszczalną w metanolu. We frakcji nierozpuszczalnej stwierdzono obecność chromitu wapnia, chromianu wapnia oraz siarczanu wapnia (rys. 2)

Również analiza spektrofotometryczna w podczerwieni (rys. 3) potwierdziła, że zasadniczym składnikiem spieków jest chromian wapnia o czym świadczą charakterystyczne pasma absorpcji 900 cm^{-1} . Pasma absorpcji 640 i 680 cm^{-1} świadczą o obecności CaCrO_4 , pasmo zaś 1120 cm^{-1} jest charakterystyczne dla siarczanu wapnia.

Analiza rentgenowska spieków przemysłowych potwierdziła obecność peryklazu, brownmillerytu, chromianu sodowego oraz ortokrzemianu wapniowego.

4. OMÓWIENIE I PODSUMOWANIE WYNIKÓW

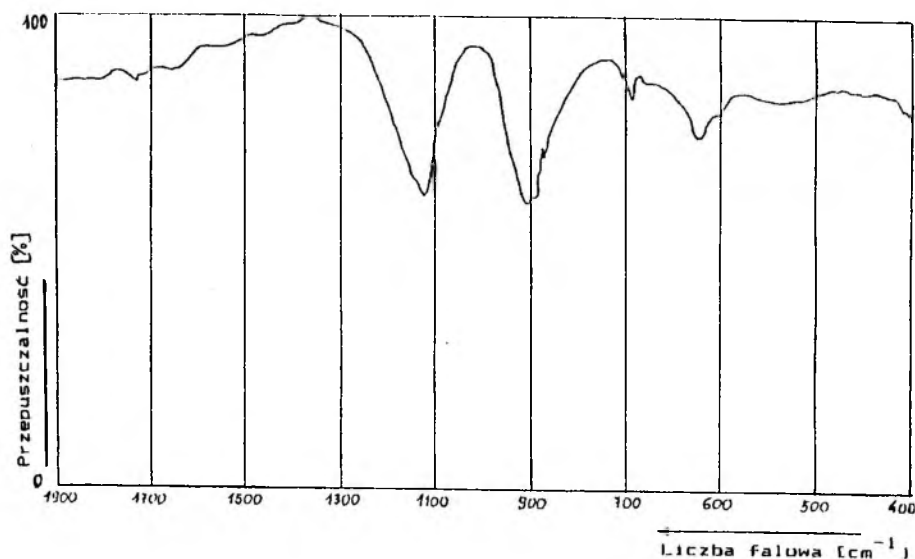
Na podstawie badań stwierdzono zasadniczą różnicę pomiędzy produktami spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych a spiekami przemysłowymi.



Rys. 1. Dyfraktogram spieku nr 1. Fazy: x – CaCrO_4 , o – Na_2CrO_4

mi. Stopień utlenienia chromu dla obu rodzajów spieków jest podobny. W przypadku spieków otrzymanych z pogalwanizerskich odpadów pochromowych stopień utleniania zależy od stosunku molowego $\text{CaO} : \text{CrO}_3$. W przypadku stosunku $\text{CaO} : \text{CrO}_3 > 1$ stopień utlenienia wynosi około 82%.

W przypadku spieków przemysłowych składnikiem podstawowym jest chromian sodu. Oprócz tej fazy chrom występuje jeszcze w postaci chromianu wapnia oksychromitu wapnia oraz nieprzereagowanego spinelu FeCr_2O_4 . W spiekach o wysokim module M_{Ca} chrom występuje w postaci chromianu wapnia, chromianu sodu oraz chromitu wapnia.



Rys. 2. Widmo absorpcyjne produktu spiekania nr 3

Na podstawie składu chemicznego i wyników jakościowych badań fazowych określono przybliżony skład fazowy produktów spiekania odpadów pochromowych przy następujących założeniach :

1. Przyjęto, że CrO_3 rozpuszczalne w metanolu występuje w postaci chromianu sodu, gdyż rozpuszczalność chromianu wapnia jest stosunkowo mała – iloczyn rozpuszczalności $L = 7,1 \cdot 10^{-4}$.

2. Wzrost rozpuszczalności CrO_3 w roztworze kwasu siarkowego w stosunku do jego rozpuszczalności w wodzie wynika z rozpuszczalności CaCrO_4 . Z danych (Awierbuch i in. 1967) wynika, że pozostałe związki chromu nie powinny się rozpuszczać w tych warunkach.

3. Cr_2O_3 zawarte w spiekach jest związane w CaCr_2O_4 . Założenie takie jest usprawiedliwione tym, że na drodze analizy fazowej nie stwierdzono innych faz zawierających chrom Cr(III).

4. Przyjęto, że cały SO_3 pochodzi od fazy siarczanu wapnia.

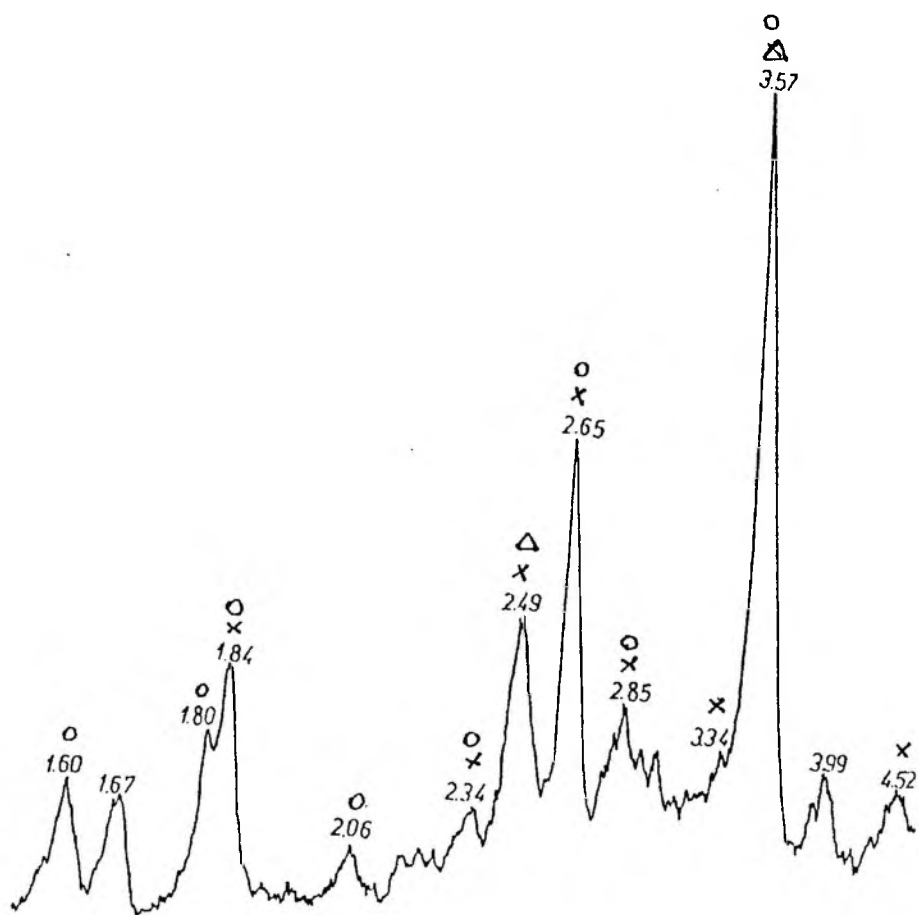
5. Przyjęto, że całe żelazo występuje w postaci hematytu.

Skład fazowy badanych spieków przedstawiono w tabeli 2.

Z przeprowadzonych badań wynika, że ponad 50 % wag. spieku stanowi chromian wapnia. Należy podkreślić, że cały chrom zawarty w pogalwanizerskich odpadach pochromowych w postaci wodorotlenku chromowego przereagował na związki chromu wymienione w tabeli 2. Jednakże z technologicznego punktu widzenia znaczenie mają dwie fazy chromowe, a mianowicie chromianu sodu oraz chromianu wapnia. Udział tych faz w spieku wynosi ponad 60% wag. W spiekach

Tabela 2. Przybliżony ilościowy skład fazowy badanych produktów spiekania odpadów pogalwanizerskich

Lp.	Faza	Nr badanego spieku		
		Udział wagowy [%]		
		1	2	3
1	CaCrO_4	51	56	55
2	Ca_2CrO_4	19	1,7	9
3	Na_2SO_4	11	10	9
4	Ca_2SO_4	4	3	3
5	Fe_2O_3	7,7	5	

Rys. 3. Dyfraktogram frakcji nierozpuszczalnej w metanolu uzyskanej ze spieku nr 2, fazy: x – CaCr_2O_4 , o – CaCrO_4 , Δ – CaSO_4

występuje nieznaczna ilość anhydrytu, który w zetknięciu z wodą w obecności soli chromowych dość szybko przechodzi w gips.

LITERATURA

- AWIERBUCH T., PAWIÓW P. (1969), *Technologia związków chromu*, Chimija, Leningrad.
- JAROSIŃSKI A. (1987), *Skład fazowy i właściwości fizykochemiczne unieszkodliwionego odpadu pochromowego*, *Chemia Stosowana*, 4, 611–617.
- JAROSIŃSKI A., JAROSIŃSKA K. (1992), *Możliwości otrzymywania chromianu sodu z odpadów chromowych*, *Czasopismo Techniczne, Z.1 Ch.*, 48–53.
- KILAU H.W., SHAD J.D. (1984), *Preventing chromium leaching from waste slag exposed to simulated acid precipitation: A laboratory study* Bureau of Mines Report of Investigations 8878.
- KOWALSKI Z. (1990), *Niskoodpadowe technologie. Rozwiązanie modelowe i metodyka oceny na przykładzie chromianu sodowego i innych związków chromu*, *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Chemia z. 51*.
- PAWIÓWSKI L., BOLTO B.A., KOTOWSKI M., MC NEILL (1986), *Odzyskiwanie chromu z odpadów*, *Przemysł Chemiczny*, 3, 119–123.

Jarosiński A., Wójtowicz A., (1995), Phase analysis of sintering products of chromium bearing waste, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 119–126 (Polish text).

The aim of this work was to determine the phase composition of sintering products with varying CaO : CrO₃ molar ratio and produced from chromium bearing wastes. The microscopic analysis, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy methods were applied determine the structure of the phases. On the basis of the chemical composition and qualitative results of the phase analysis the quantitative composition of discussed products was determined. It was found that the essential phase of the sintering products was calcium chromate in the amount of more than 50%.

Ivan FLOREK*, Michal LOVÁS*

THE INFLUENCE OF THE COMPLEX ELECTRIC PERMITTIVITY AND GRAIN SIZE ON MICROWAVE DRYING OF THE GRAINED MINERALS

The character of interactions of microwaves with selected minerals at their drying was investigated by means of components of complex permittivity and the parameters of penetration and absorption determined from them. The course of microwave drying assumed on the basis of these parameters corresponds to experimental results. A positive influence of lower grain size of minerals on their microwave drying has been proved.

INTRODUCTION

Microwaves represent high frequency electromagnetic radiation the wavelength of which is in the interval 1–300 mm. Technical practice makes use of their thermal effect on an irradiated substance which has volumetric character (Metaxas A.C., Meredith R.J. 1983). The microwave heating can be used for treatment purposes particularly for drying of minerals, modification of their physical and chemical properties, improvement of effectiveness of flotation and leaching processes in ores or for desulphurization of coal (Metaxas A.C., Meredith R.J. 1983; Florek I., Lovas M. 1994; Haque K.E. 1987; Florek I., Murova I. 1994).

The microwave drying of solid substances depends on their electrical properties and technical parameters of the radiation source. With regard to current wide possibilities of selection of a suitable source the electric properties of the dried substance represent a factor which decides about the use of microwave drying. These properties are best expressed by complex permittivity (ϵ^*), improperly termed complex dielectric constant, which characterizes the behaviour of the relevant substance in a time dependent electric field by means of its real (ϵ') and imaginary components (ϵ''). The effect of microwave irradiation on a substance is routinely evaluated according to the size of its loss angle calculated from the ratio ϵ''/ϵ' as $\tan \delta$.

The evaluation of microwave drying of substances by means of the loss angle is ambiguous. This parameter fails to express sufficiently the interaction of the

*Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic.

substance with microwaves which can acquire the character of reflection, absorbance or transmission. In majority of substances, including minerals, these types of interactions are take place in varying ratios which affect the rate of drying. The course of microwave drying depends not only on the interaction with the dried substance but also on the direct effect of microwaves on water which is also involved in this process. It is, in fact, this particular phenomenon which extends considerably the possibilities of utilization of the mentioned way of drying.

Available references (Walkiewicz J.W., McGill S.L., Moyer L.A. 1988; Chen T.T., Dutrizac J.E., Haque K.E., Wyslouzil W., Kashyap S. 1984) show that the suitability of microwave drying of minerals has been evaluated only empirically according to the rate of their heating. This paper presents an investigation of the mentioned process in selected minerals by means of components of their ϵ^* , parameters dependent on them as well as by means of experimentally determined drying rates. At the same time, the influence of grain size of these minerals on their microwave drying was investigated.

EXPERIMENTAL PART

Microwave drying and evaluation of its rate was carried out on minerals in which various interactions with microwave radiation were presumed. Their list, together with their characteristics, is shown in Table 1.

The components of complex permittivity of the mentioned minerals were measured at the Military College of Aeronautics in Košice applying a method of a short-circuited waveguide. This method belongs among simple waveguide methods and enables rapid measurements (Florek I., Domaracky V. 1993; von Hippel A. 1954). The values of ϵ' and ϵ'' measured at the frequency of 9.3 of GHz are summarized in Table 2.

Table 1. Characteristics of selected minerals

Mineral	Chemical formula	Site*	Grade of sample
Chalkopyrite	CuFeS_2	Slovinky	27,1 % Cu , 31,5% Fe
Galena	PbS	Banská Štiavnica	83,6% Pb
Magnetite**	Fe_3O_4	Nižná Slaná	53,9% Fe
Siderite	FeCO_3	Rudňany	43,1% Fe
Quartz	SiO_2	Švedlar	99,8% SiO_2

*All mentioned sites are located in Slovak Republic

**Produced by roasting of siderite

The microwave drying of samples of selected minerals was carried out in a furnace Panasonic NN-5251 B, with the maximum output of 900 W at frequency of 2.45 GHz. Samples were placed on a rotating plate in the working space. To compare the microwave drying with the conditions of conventional drying an electric dryer STE 39 with an output of 2200 W, made by CHIRANA (Slovakia), was used.

The measurements and evaluation of moisture content of samples corresponded to the requirements of the standard ČSN 721012.

DISCUSSION

The influence of ϵ^* of selected minerals on the process of their microwave drying was investigated by means of measured values of ϵ' and ϵ'' as well as of the loss angle $\tan \delta$ calculated from them (Tab. 2).

These parameters differ considerably for individual minerals, however, they correspond to the data on the rate of their microwave heating (see Tab. 2). According to them the influence of microwaves on chalcopyrite and galena is manifested by their intensive warming up while the thermal influence on quartz and siderite is mild. The character of interactions of these minerals with microwaves, in particular the extent of their absorption and reflection, was evaluated according to the depth of penetration (γ) and coefficient of absorption of this radiation. There is a relationship between the mentioned parameters and components of ϵ^* . The parameter γ was calculated using an equation obtained from the wave equation

$$\gamma = \frac{c}{2f\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}} \quad (1)$$

Table 2 Parameters of microwave heating of selected minerals

Mineral	Complex imaginary component ϵ''	permittivity real component ϵ'	Loss angle $\tan \delta$	Depth of penetration γ [m]	Coefficient of absorption $A \cdot 10^9$	Heating rate [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$]
Chalcopyrite	2,28	10,30	0,22	0,055	8,00	920*
Galena	1,41	11,10	0,12	0,097	4,96	137*
Siderite	0,36	6,66	0,05	0,275	1,23	69
Quartz	0,02	2,82	0,02	3,274	0,06	11*

*From the literature (Walkiewicz J.W., McGill S.L., Moyer L.A. 1988)

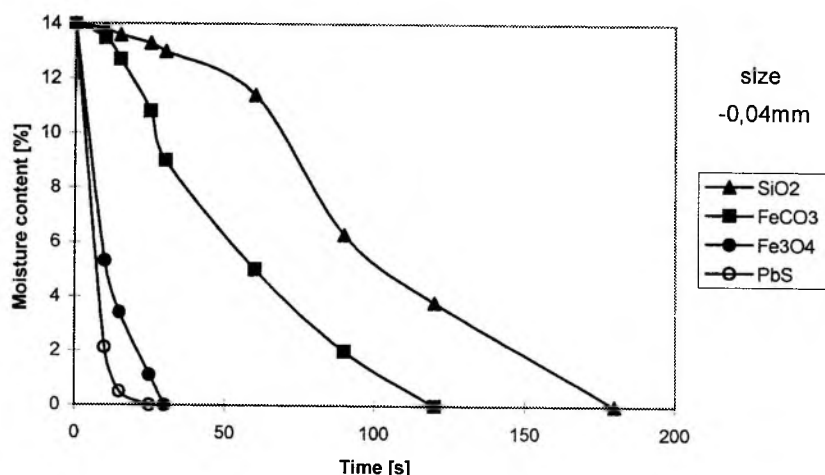


Fig.1 Course of microwave drying of selected minerals

where c – light velocity ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), f – radiation frequency (Hz). Values γ of selected minerals indicate that microwaves penetrate only through a thin surface layer in chalcopyrite and galena while they pass readily through quartz and siderite. However, the microwave drying is subject to the absorption of microwaves by the mineral which determines the magnitude of the induced thermal effect. Its evaluation is possible by means of the coefficient of absorption (A) calculated from the equation

$$A = \frac{f \cdot \epsilon_{ef}'' \cdot E_{loc}^2}{E_0^2} \quad (2)$$

where E_{loc} – intensity of local electric field which exists inside the irradiated mineral ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)

E_0 – intensity of an external electric field ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$).

Values γ and A , presented in Table 2, allow us to assess the course of microwave drying of selected minerals. With regard to low penetration and high absorption of microwaves in chalcopyrite and galena an intensive heating of their surface layer is observed which speeds up considerably the process of their drying. The absorption of microwaves by siderite and most of all by quartz is very low while the microwave transmittance of these minerals is very high, therefore the preconditions for their microwave drying are inferior to those in the previously mentioned minerals.

The preconditions for microwave drying of selected minerals, determined on the basis of parameters γ and A , correspond to experimentally determined course of the drying process (see Fig. 1). Very rapid drying of galena and magnetite, which

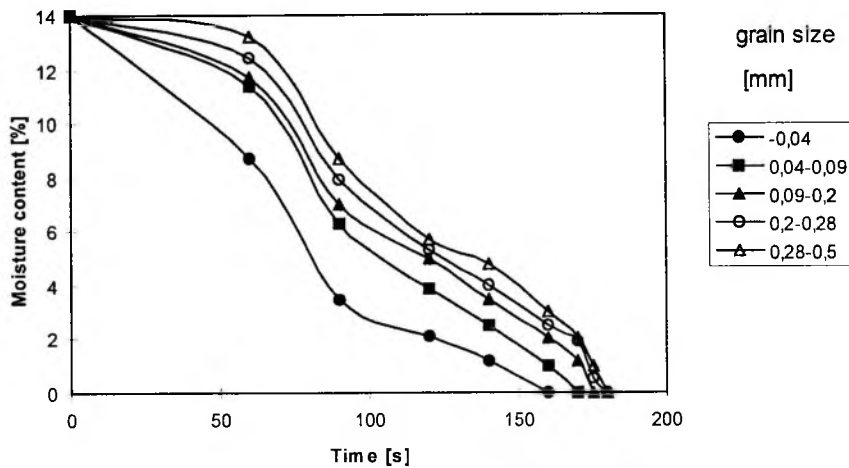


Fig. 2. The influence of grain size on microwave drying of quartz

were used as a replacement for highly flammable chalcopyrite, is related to their intensive heating. Less rapid, however sufficiently effective drying of siderite and in particular of quartz, despite the mild heating of these minerals, can be explained by interaction of microwaves with water. Distilled water, used for wetting the samples, exhibits values of $\epsilon' = 76,7$ and $\epsilon'' = 12,00$ at frequency of 3 GHz (Metaxas A.C., Meredith R.J. 1983). The comparison of components of ϵ^* with parameters γ and A , calculated with the help of these components for water, quartz and siderite, indicates that the microwave heating of water is most intensive and its evaporation has an essential influence on the course of drying. Based on this phenomenon the microwave drying can be used in all minerals regardless of their ϵ^* and the character of the interaction with microwaves. However, after the rapid drying, there is a danger of ignition of flammable minerals.

Although the microwave drying of minerals depends most of all on the components of their ϵ^* , the influence of their grain size on the rate of this process has also been experimentally proved in samples of quartz and galena (Figs. 2 and 3). In both minerals, each exhibiting different interaction with microwaves, the drying of samples of various grain size classes revealed a positive influence of decreased grain size on the rate of this process. This phenomenon is in contradiction with the conventional drying in an electric resistance dryer which provides better results in minerals of bigger grain size. More rapid microwave drying of fine-grained materials may be explained by the volumetric effect of microwaves. Their thermal effect, induced simultaneously throughout the sample volume, speeds up the drying process in comparison with the conventional method at which gradual heat propagation into the sample interior can be observed. The drying of the entire sample volume excludes, mainly in fine grained minerals, formation of a dried-up surface layer through which vapours may pass only with considerable difficulties. Such a

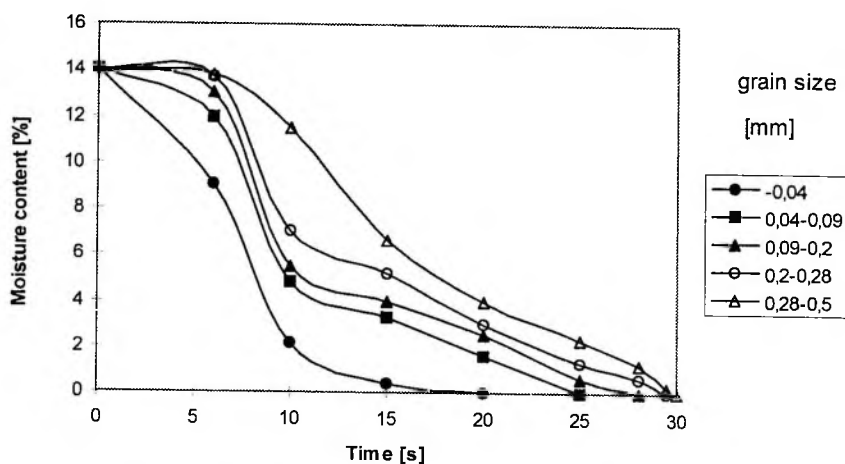


Fig. 3. The influence of grain size on microwave drying of galena

layer is usually produced applying a conventional way of drying. It hinders the escape of water vapours from the sample interior and results in considerable prolongation of the time of drying. Microwaves interact not only with minerals but also with water. Bigger specific surface of fine grained samples enables better evaporation of water and the smaller volume of a mineral grain affects positively the heat transfer to its surface. The comprehensive effect of the mentioned phenomena improves the microwave drying of fine grained samples.

CONCLUSION

Components of complex permittivity and the parameters of penetration and absorption of microwaves dependent on them express the character of their interactions with minerals subjected to drying. They allow evaluating the course and the rate of the drying process. This process may also be influenced by good absorption of microwaves by water. Therefore, it can also be used in minerals which exhibit only mild absorption of microwaves resulting in their insufficient heating. Grain size is another factor which affects the process of microwave drying of minerals. Experimentally proved positive influence of lower grain size of minerals on their drying is conditional upon the volumetric character of the effect exerted by microwaves on the dried sample.

REFERENCES

- FLOREK I., DOMARACKY V. (1993), *Electric properties of fine grained crystalline substances and their measurement*. Proc. of 3-rd Int. Conf. on Measurement and Control of granular Materials, editor Shao Fugun, Northeast University, Shenyang, China, 58–63.

- FLOREK I., MUROVA I. (1994), *Application of radiation pretreatment in the course of coal desulphurization*. Proc. 12st Int. Coal Preparation Congress, JAXA Pub. Ltd., Cracow, Poland, 353–361.
- FLOREK I., LOVAS M. (1994), *Conditions of utilization of microwaves in mineral processing*. Proc. 1st Int. Conf. Ecotechnologies, monitoring and management in the environment, Editor Lesko M., Technical University, Kosice, Slovakia, 46–52.
- HAQUE K.E. (1987), *Microwave irradiation pretreatment of a refractory gold concentrate*. Proc. Int. Symposium on Gold Metallurgy, Winnipeg, Canada, 327.
- von HIPPEL, A.R. (1954), *Dielectric Materials and Applications*. MIT Technology Press.
- CHEN T.T., DUTRIZAC J.E., HAQUE K.E., WYSLOUZIL W., KASHYAP S. (1984), *The relative transparency of minerals to microwave radiation*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 23, No. 3., 349–351.
- METAXAS A.C., MEREDITH R.J. (1983), *Industrial microwave heating*, Peter Peregrinus Ltd., London, 30.
- WALKIEWICZ J.W., MCGILL S.L., MOYER L.A. (1988), *Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds*, Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 5, No. 1, 39–42.

Florek I, Lovas M., (1995), Wpływ złożonej stałej przenikalności dielektrycznej i rozmiaru ziarn na mikrofalowe suszenie uziarnowych minerałów, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 127–133 (English text)

Na podstawie składowych złożonej przenikalności dielektrycznej i parametrów penetracji oraz określonych na tej podstawie absorpcji badano charakter oddziaływań mikrofal z wybranymi minerałami podczas ich suszenia. Stwierdzono, że przewidywany na podstawie tych parametrów przebieg suszenia mikrofalowego odpowiada wynikom eksperymentalnym. Wykazano dodatni wpływ drobnego uziarnienia minerałów na ich suszenie mikrofalowe.

Andrzej HEIM*, Tadeusz GLUBA*, Bogusław KOCHAŃSKI*

GRANULACJA AGLOMERACYJNA DROBNOZIARNISTYCH ODPADÓW PRZEMYSŁU METALURGICZNEGO

Badano proces granulacji pyłów odlewniczych i szlamu szlifierskiego. Stwierdzono możliwość przetworzenia ich w granulaty w granulatorze przesypowym. Określono warunki ich granulowania oraz wpływ zawartości cieczy wiążącej na rozkład wielkości średnic i wytrzymałość granulki na ściskanie.

WPROWADZENIE

Jednym z istotnych problemów procesów produkcyjnych jest wprowadzanie do środowiska różnego typu odpadów stałych, które z reguły powodują jego zanieczyszczenie. Do najbardziej uciążliwych należą pyły powstające w wielu miejscach odlewni, zatrzymane w urządzeniach odpylających, oraz szlamy szlifierskie. Wynika to z ich drobnoziarnistości oraz składu chemicznego. W skład mas formierskich, rdzeniowych oraz szlamów wchodzi związki trwałe jedynie w zakresie temperatur do 500 °C. W procesie odlewniczym oraz podczas szlifowania podlegają one działaniu znacznie wyższych temperatur, w których następuje termodestrukcja z utworzeniem przeważnie niskomolekularnych, najczęściej wysokotoksycznych połączeń (Janio et al. 1985). Pyły odpadowe zlokalizowane na składowiskach czy wysypiskach stwarzają możliwość emisji szkodliwych substancji do atmosfery na drodze wtórnego pylenia, jak również wnikania do gleby i wód w wyniku wymywania wodami opadowymi (Rzeszut i Żmudzińska 1985).

Zmiana postaci pyłów w granulaty eliminuje pylenie, zmniejsza szybkość wymywania w wyniku redukcji powierzchni właściwej, przez co umożliwia ich transport i składowanie na wysypiskach, tym samym ogranicza zanieczyszczenie środowiska naturalnego (Astańowicz et al. 1986).

Zgranulowane odpady metalurgiczne mogą być wykorzystane w zależności od składu chemicznego jako surowiec wtórnego przetopu lub materiał zastępujący kruszywo w budowie dróg.

W każdym przypadku wymaga się aby granulaty miały odpowiednie uziarnienie oraz wytrzymałość mechaniczną. Poznanie czynników wpływających na proces i

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej, ul. Wólczańska 175, 90-924 Łódź.

właściwości granulek jest zasadniczym problemem, którego rozwiązanie gwarantuje przydatność atrakcyjnej ekonomicznie granulacji przesypowej do utylizacji drobnoziarnistych odpadów.

Przegląd dotychczas opracowanych modeli aglomeracji układów (Batterham et al. 1990; Heim i Antkowiak 1988) wykazuje, że brak, jak dotąd, modelu na tyle uniwersalnego, aby pozwalało to wyeliminować całkowicie potrzebę prowadzenia badań w urządzeniach pilotowych. Szczególnie uwidacznia się to w przypadku konieczności granulowania substancji dotychczas niegranulowanych. Wtedy niezbędne stają się kompleksowe badania przebiegu procesu w celu ustalenia warunków jego prowadzenia oraz właściwości wytworzonego granulatu.

DOŚWIADCZENIA

Badania wykonano dla trzech rodzajów pyłu odlewniczego oraz szlamu szlifierskiego w granulatorze bębnowym o działaniu okresowym, o średnicy 0,3 m i długości 0,24 m, przy stałej prędkości kątowej bębna $0,45 \text{ s}^{-1}$.

Właściwości fizyczne badanych materiałów zestawiono w tabeli.

Tabela

Lp.	Materiał	Gęstość nasypowa ρ_n [kg/m ³]	Gęstość ρ [kg/m ³]	Porowatość ϵ [-]	Średnica d_z [μm]
1	Pył 1	760	2670	0,404	46,97
2	Pył 2	850	2140	0,603	35,24
3	Pył 3	1590	3320	0,771	267,95
4	Szlam	1090	4520	0,759	61,34

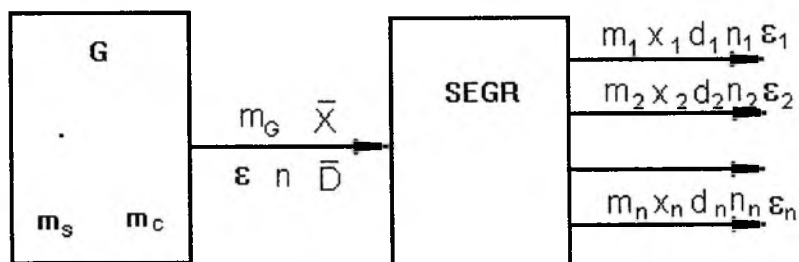
Materiał nawilżano przed bębniem, wprowadzając do granulatora wsad o założonej wilgotności. Dla każdego materiału określano zmiany zachodzące w czasie trwania procesu na podstawie analizy wyników badań całego wsadu. Celem badań było określenie stopnia nawilżenia wsadu niezbędnego dla pomyślnej granulacji, oraz analiza kinetyki procesu.

WYNIKI

W granulatorze przesypowym ziarna ciała stałego oraz faza ciekła ulegają wzajemnym przegrupowaniom, a w ich wyniku powstaje nowy stan uporządkowania charakterystyczny dla granulatu. Granulat jest produktem poldispersyj-

nym. W poszczególnych jego frakcjach obserwuje się różny sposób ułożenia ziaren, jak i stopień wypełnienia przestrzeni międzyziarnowych. W zależności od warunków prowadzenia procesu produkt granulacji może mieć zróżnicowany kształt.

Realizacja procesu doświadczalnego przebiega według schematu przedstawionego na rys. 1.



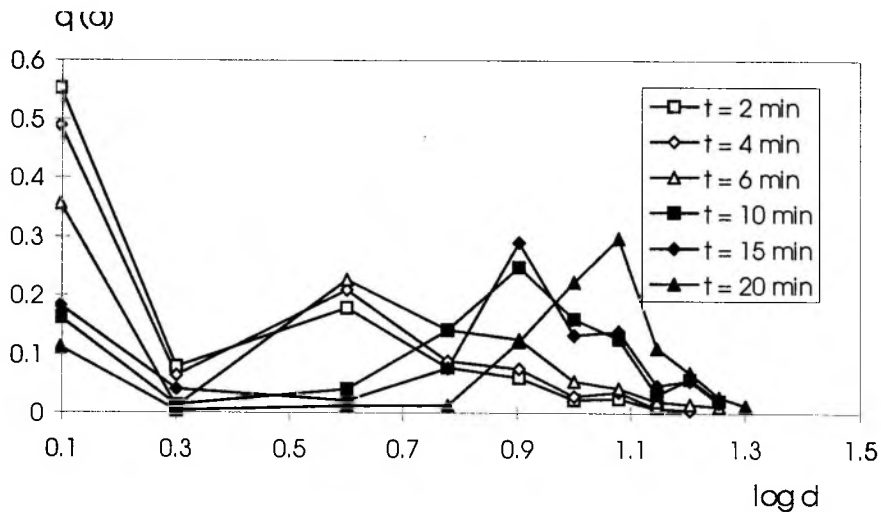
Rys. 1. Schemat procesu granulacji

Postęp procesu wyraża się ubytkiem ilości niezgranulowanego materiału. Ilość surowca przechodzącego w postać granulek zależy od poziomu nawilżenia oraz wielkości istniejących zarodków.

W przypadku granulacji okresowej masa ciała stałego i ilość zawartej w nim cieczy nie ulega zmianie. Proces może być zakłócony przez zjawisko oblepiania wnętrza bębna, które przyczynia się do zmniejszenia wartości stopnia zgranulowania i nie pozwala na bezpośrednie bilansowanie strumieni substratów i granulatu.

Trwałość powstających podczas bębnowania granulek uzależniona jest od oddziaływań międzyziarnowych w uformowanych aglomeratach (zwłaszcza w ich warstwach powierzchniowych). Gdy oddziaływania te nie są zbyt mocne, granulki ulegają łatwo deformacji, ścieraniu, kruszeniu a nawet rozpadowi. Suma koalescencji i dekoalescencji daje w efekcie produkt procesu – granulatu. Jest on różnorodny pod względem wielkości uziarnienia. Zawiera w swoim składzie cząstki różnej wielkości, od ziaren niezgranulowanego surowca po granulki o kilkudziesięciomilimetrowej średnicy. Przykładowe zmiany składów ziarnowych granulatów szlamu szlifierskiego otrzymanych dla różnych czasów granulacji przedstawiono na rys. 2.

Na osi odciętych odłożono wartości $\log d$ (średnicy przeciętnej granulek danej frakcji, mm), a na osi rzędnych wielkości udziałów masowych poszczególnych frakcji. Na podstawie wyników analizy frakcyjnej produktu obliczono wartości średniej średnicy granulek otrzymanych w poszczególnych doświadczeniach. Na rys. 3 zestawiono wartości przeciętnych średnic granulatu – $D(t)$ wyznaczonych w oparciu o wyniki doświadczalne granulacji szlamu po 2, 4, 6, 10, 15 i 20 minutach trwania procesu, prowadzonego dla trzech stopni nawilżenia wsadu – X : 0,29, 0,30 i 0,31 kg wody/kg ciała stałego.



Rys. 2. Zależność udziałów poszczególnych frakcji od wielkości średnic w różnych fazach procesu dla szlamu szlifierskiego

Wyniki te posłużyły do analizy kinetyki procesu granulacji. Przeciętna wartość wielkości średnicy granulatu, przyjmowana najczęściej jako miernik postępu procesu, uzależniona jest od udziałów w procesie granulacji takich zjawisk jak: kruszenie i rozpad (g), ścieranie i zarodkowanie (i) oraz koalescencja (r). Udziały te wiąże zależność:

$$g + i + r = 1 \quad (1)$$

$$g \cdot \bar{D} + i \cdot \bar{D} + r \cdot \bar{D} = \bar{D} \quad (2)$$

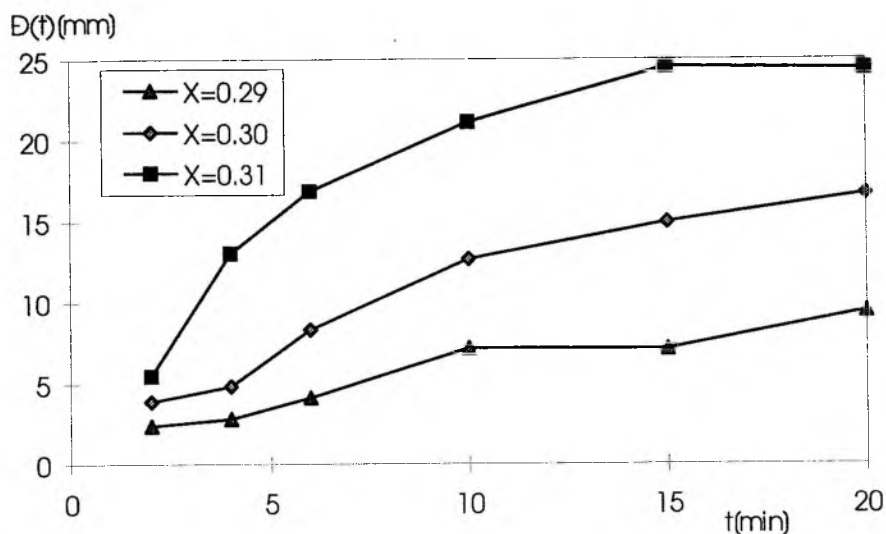
Po wyrażeniu przeciętnej średnicy granulek \bar{D} jako wielokrotności przeciętnego ziarna surowca d_z oraz rozpatrzeniu łącznie prawdopodobieństwa kruszenia, rozpadu, ścierania, i zarodkowania, równanie (2) przyjmie postać (3)

$$h \cdot \bar{D} + r \cdot \bar{D} = p \cdot d_z \quad (3)$$

gdzie: $h = g + i$,
 p – stała.

Uwzględniając wykładniczą zmianę udziału koalescencji (r) z czasem granulacji oraz stałość udziału h otrzymano zależność wiążącą przeciętną średnicę granulatu z czasem:

$$\frac{\bar{D}}{d_z} = \frac{1}{Q + \frac{1}{p} \exp(-k \cdot t)} \quad (4)$$



Rys. 3. Zmiana przeciętnej średnicy granulek w czasie dla różnych stopni nawilżenia wsadu szlamu szlifierskiego

Zależność (4) zawiera dwa człony wyrażające: koalescencję $r = \exp(-k \cdot t)$ i

$$\text{dekoalescencję } Q = \frac{h}{p}.$$

W wyniku obliczeń uzyskano szczegółową postać równania kinetycznego granulacji szlamu szlifierskiego:

$$\frac{\bar{D}}{d_z} = \frac{1}{0,0022 + 7,4 \cdot 10^{-17} \cdot X^{-30} \cdot \exp(-0,125 \cdot t)} \quad (5)$$

Tempo wzrostu przeciętnej średnicy związane jest z czasem granulacji oraz zależy od stopnia nawilżenia. Dla czasów granulacji dłuższych od 15 min wzrost przeciętnej średnicy jest nieznaczny. Rozkłady wielkości średnic granulek wskazują na szybki zanik najdrobniejszych frakcji i przyrost ze wzrostem czasu udziału frakcji o coraz większych wymiarach. Podobny efekt obserwujemy w przypadku podwyższenia zawartości cieczy, co odzwierciedla otrzymana zależność (5).

Badania warunków granulowania pyłów z odlewni prowadzono stosując różne stopnie nawilżenia wodą:

- dla pyłu 2, $X = 0,075; 0,0875; 0,0925; 0,9625; 0,1$ i $0,1055$ kg wody/kg pyłu
- dla pyłu 1, $X = 0,1; 0,15; 0,18; 0,20; 0,225; 0,23; 0,24$ i $0,25$ kg wody/kg pyłu.

Próby granulacji pyłu 3 nie dały zadowalających rezultatów; utworzone granulki miały niewielką wytrzymałość i często podczas segregacji ulegały rozpadowi. Pył 3 zmieszany natomiast w równych proporcjach z pyłem 1 oraz pyłem 2 pozwolił uzyskać granulat o bardzo dobrych cechach jakościowych.

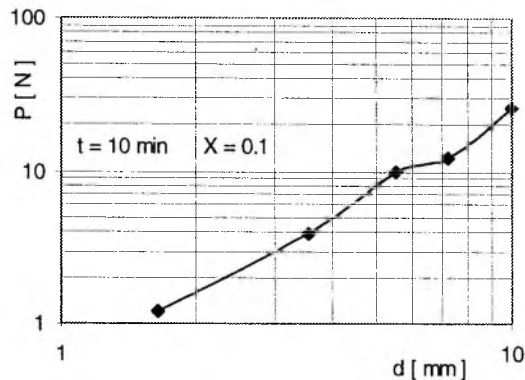
Otrzymane wyniki badań w przypadku granulacji pyłu 2 wykazały, że w warunkach nawilżenia wsadu poniżej 0,09 obserwuje się niski stopień zgranulowania (zawartość granulatu nie przekracza 20%). Przy nawilżeniu powyżej 0,1 kg wody/kg pyłu udział granulatu we wsadzie stanowił ponad 60%.

Badania wytrzymałości na ściskanie granulek otrzymanych w poszczególnych próbach wykazały, że najwyższą wytrzymałość granulek pyłu 2 uzyskano przy wilgotności wsadu 0,1 kg wody/kg pyłu. Przykładową zależność obciążenia niszczonego od średnicy przedstawiono na rys. 4.

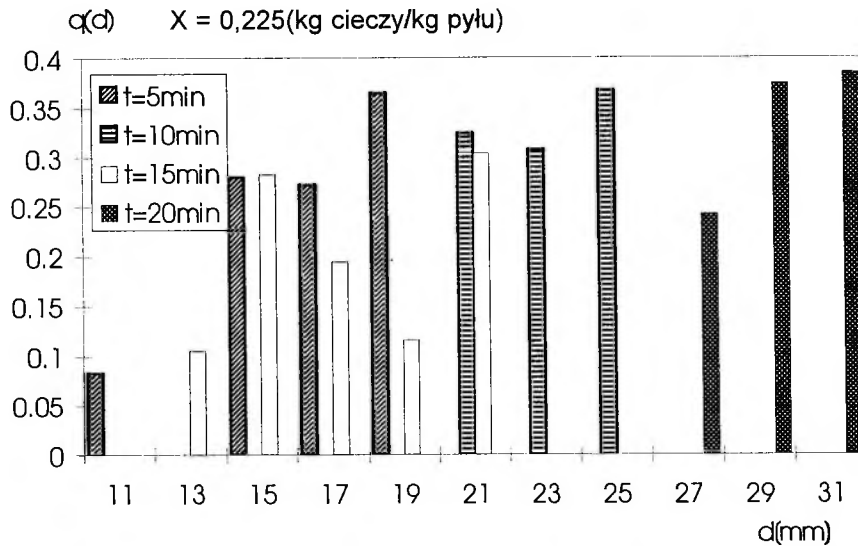
Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie granulek szlamu wykazały jej zależność od warunków suszenia. Najwyższą wytrzymałość miały granulki suszone w temperaturze 220 °C. Średnia wytrzymałość takich granulek wynosiła ok. 430 kPa.

Badania warunków granulacji prowadzono do uzyskania granicznych wartości nawilżenia, których przekroczenie czyniło granulację niemożliwą z racji przekształcenia złoża nawilżonego proszku w pastę. W warunkach podwyższonej zawartości cieczy obserwowano w produkcie zanik frakcji drobnych granulatu. Na rys. 5 przedstawiono przykładowe rozkłady wielkości średnic granulek pyłu 1 otrzymanych przy zawartości cieczy wiążącej 0,225 kg wody/kg pyłu.

Na osi odciętych odłożono wartości wielkości średnic poszczególnych frakcji granulatu, a na osi rzędnych ich udziały masowe. Charakterystycznym zjawiskiem jest zanik w produkcie frakcji poniżej 10 mm już w pierwszej fazie granulacji (dla czasu przebywania 5 min), zawężanie się przedziału wielkości średnic produktu np. od 28 do 32 mm dla czasu granulacji 20 min, jak również wyrównywanie się udziałów poszczególnych frakcji.



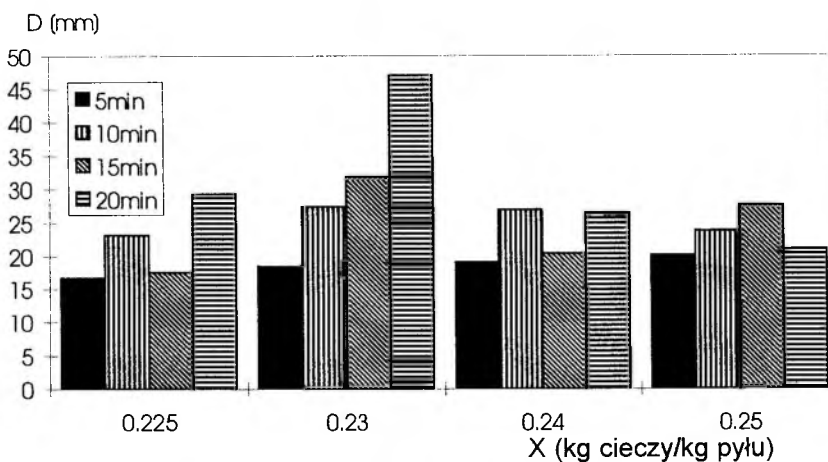
Rys. 4. Zależność obciążenia niszczonego od średnicy granulek pyłu 2



Rys. 5. Rozkłady wielkości średnic granulek w poszczególnych fazach procesu granulacji pyłu – I przy nawilżeniu 0,225 kg wody/kg pyłu

W miarę podwyższania zawartości cieczy w granulowanym materiale (ponad pewną wartość) postęp procesu granulacji wyrażony przez wzrost wielkości przeciętnej średnicy ulega zahamowaniu a nawet obserwuje się jej zmniejszenie. Dowodem takiego zachowania są przykładowe wyniki granulacji pyłu I przedstawione na rys. 6.

Na osi odciętych naniesiono wartości stopnia nawilżenia pyłu, na osi rzędnych zaś wielkości przeciętnej średnicy granulatu. Poszczególne kolumny ozna-



Rys. 6. Wpływ ilości cieczy wiążącej i czasu na wielkość przeciętnej średnicy granulek pyłu I

czony w ten sam sposób przedstawiają granulat uzyskany dla takich samych czasów granulacji. Wzrost wielkości przeciętnej średnicy w całym zakresie zmian poziomu nawilżenia występuje jedynie dla czasu granulacji 5 min. Dla czasu 10 min wielkość maksymalną uzyskano przy nawilżeniu wsadu na poziomie 0,23 kg wody/kg pyłu. W warunkach wyższego nawilżenia rejestruje się spadek wielkości przeciętnej średnicy granulatu. Podobną, ale wyraźniejszą tendencję, obserwuje się dla czasu 15 i 20 min granulacji.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono możliwość uzyskania granulatów testowanych substancji odpadowych w procesie aglomeracyjnej granulacji przesypowej realizowanej w granulatorze bębnowym. Prawidłowy przebieg procesu wymaga utrzymania wielkości nawilżenia wsadu w dość wąskich granicach. Zakres zmian wynosi: 2% dla szlamu i 2,5% dla pyłów odpadowych. W przypadku granulowania szlamu poniżej stopnia nawilżenia 0,29 obserwuje się znaczny spadek wielkości przeciętnej średnicy oraz ilości granulatu (stopnia zgranulowania). Przekroczenie nawilżenia ponad 0,31 czyni granulację wręcz niemożliwą z powodu występujących jednocześnie procesów rozpadu i kruszenia oraz zbrylania wsadu już po 6 min bębnowania. Analogiczne zjawiska obserwowano podczas granulowania pyłów, gdy uzyskiwano stan równowagi układu kilku granulek, a przy nawilżeniu 0,23 po 20 minutach bębnowania nawet jednej granuli zawierającej cały materiał wsadu. Jest to potwierdzenie obserwacji Newitta i Conway-Jonesa (1958), jak również koalescencyjnego modelu wzrostu Kapura i Fuerstenaу'a (1964). Zaproponowany model wyrażony zależnością (4), uwzględniający koalescencję oraz dekoalescencję, został sprawdzony dla szlamu szlifierskiego i będzie w dalszych badaniach poddawany praktycznej weryfikacji.

LITERATURA

- ASŁANOWICZ M., GLUBA T., KOCHAŃSKI B., STROBIN W. (1986), *Aglomeracja pyłów odpadowych powstających w odlewni*, Przegląd Odlewnictwa 36, s. 79.
- BAITERHAM R.J., CROSS M., THURLBY J.A. (1990), *A Review of Modeling In Agglomeration systems*, ICHEME – 5th International Symposium on Agglomeration, Brighton, 569–576.
- HEIM A., ANTKOWIAK W. (1988), *A Mathematical Model for Granulation Kinetics*, Chem. Eng. Science, 43, 1447–1456.
- JANIO K., CZAKIS-SULIKOWSKA D., PUSTELNIK N. (1985), *Ekologiczne aspekty termostruktury mas formierskich*, Ogólnokrajowa Konferencja Odlewnicza, Ustroń-Zawodzie, 2–3.09.1985 r., Mat. Konferencji s. 5–16.
- KAPUR P.C., FUERSTENAU D.W. (1964), *A Coalescence Model for Granulation*, Trans. AIME., 229, 348.

- NEWITT D.M., CONWAY-JONES J.M. (1958), *A Contribution to the Theory and Practice of Granulation*, Trans. Inst. Chem. Eng. 36, 422.
- RZESZUT J., ŻMUDZIŃSKA M. (1985), *Badania stopnia szkodliwości odpadów z technologii odlewniczych oraz określenie ich wpływu na środowisko naturalne*, Ogólnokrajowa Konferencja Odlewnicza, Ustroń-Zawodzie 2–3.09.1985 r., Mat. Konferencji, s. 17–27.

Heim A., Gluba T., Kochański B., (1995), Agglomerative granulation of fine-grained wastes in metallurgical industry, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 135–143 (Polish text)

Granulation of foundry dust and grinding sludges was tested. Transformation of these substances into granulated materials in a batch granulator was found feasible. Conditions of granulation and the effect of binding water content on size distribution and granule compressive strength were determined.

Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**, Teresa FARBISZEWSKA*, Beata CWALINA***

BIODEGRADACJA SUBSTANCJI TŁUSZCZOWYCH Z GRUNTÓW – ADAPTACJA WYIZOLOWANEJ MIKROFLORY

Przedstawiono proces biodegradacji substancji tłuszczowych w gruncie. Proces prowadzono przy współdziałaniu mikroflory autochtonicznej. W 10-dniowym procesie uzyskano 18% spadek zawartości substancji tłuszczowych w badanym gruncie.

1. WPROWADZENIE

Kontynuując badania nad biodegradacją substancji tłuszczowych z gruntów, prowadzono adaptację mikroflory wyizolowanej z odpadowych dołów osadowych Nadodrzańskich Zakładów Tłuszczowych w Brzegu (Farbiszevska T. i in. 1995) do dużych stężeń oleju roślinnego, pochodzącego z tego zakładu. Po uzyskaniu mieszaniny szczepów wstępnie zaadaptowanych do substancji tłuszczowych przeprowadzono próby biodegradacji tych substancji z badanego gruntu.

2. ADAPTACJA MIKROFLORY DO DUŻYCH STĘŻEŃ OLEJU ROŚLINNEGO

Prowadząc izolację mikroflory z dołów osadowych stosowano pożywkę zawierającą 0,2% oleju roślinnego. W celu adaptacji wyizolowanej mikroflory do większych stężeń oleju, jakie występują w odpadach poprodukcyjnych, prowadzono hodowlę mikroflory w pożywce o składzie:

NH_4Cl	– 0,1%
K_2HPO_4	– 0,1%
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	– 0,05%
$\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,1%

w której zmieniano zawartość oleju roślinnego od 0,1 do 5%.

*Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-291 Opole, ul. Oleska 48.

**Uniwersytet Opolski, Instytut Techniki, 45-365 Opole, ul. Dmowskiego 7–9.

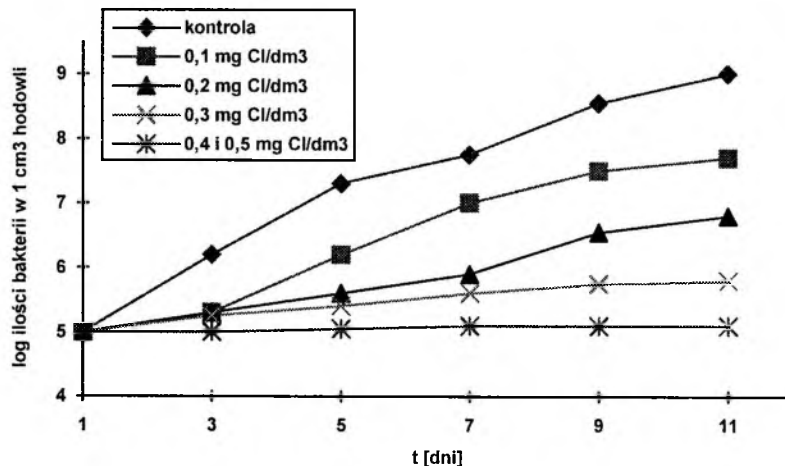
***Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biofizyki i Biochemii, 41-200 Sosnowiec, ul. Narcyzów 1.

Hodowle mikroorganizmów w tych pożywkach prowadzono każdorazowo przez 15 dni, w temperaturze 20 °C, w układach napowietrzanych. Mikroorganizmy w 15 dniu hodowli przesiewano do świeżej pożywki o identycznej zawartości oleju. Hodowlę, która w 15. dniu zawierała 10^9 komórek w 1 cm^3 uważano za zaadaptowaną do tego stężenia oleju i przesiewano do pożywki o stężeniu wyższym. W kolejnych procesach adaptacyjnych stężenie oleju wynosiło kolejno: 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0%. Hodowlę zaadaptowaną do 5% stężenia oleju roślinnego w pożywce uznano za odpowiednią do prowadzenia procesów biodegradacji gruntów.

3. WPŁYW CHLOROWANIA NA WZROST WYIZOLOWANYCH SZCZEPÓW

Aby na wstępie wykluczyć ewentualny zarzut o rozwoju niepożądanego mikroflory w wodach gruntowych, postanowiono zbadać wpływ chlorowania na badaną mikroflorę (Farbiszevska T. i in. 1994). W tym celu prowadzono hodowle bakterii, do których wprowadzono podchloryn sodu – związek używany przez stacje uzdatniania wody, w ilości odpowiadającej zawartości wolnego chloru w hodowli odpowiednio: 0,1 mg Cl/dm³, 0,2 mg Cl/dm³, 0,3 mg Cl/dm³, 0,4 mg Cl/dm³ i 0,5 mg Cl/dm³. Nie przekroczono stężenia 0,5 mg Cl/dm³, gdyż jest to maksymalne stężenie dopuszczalne przez Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej (Dz.U. 1990).

Hodowlę prowadzono przez 10 dni, w temperaturze 25 °C, co dwa dni oznaczano liczbę bakterii w 1 cm^3 hodowli. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 1.



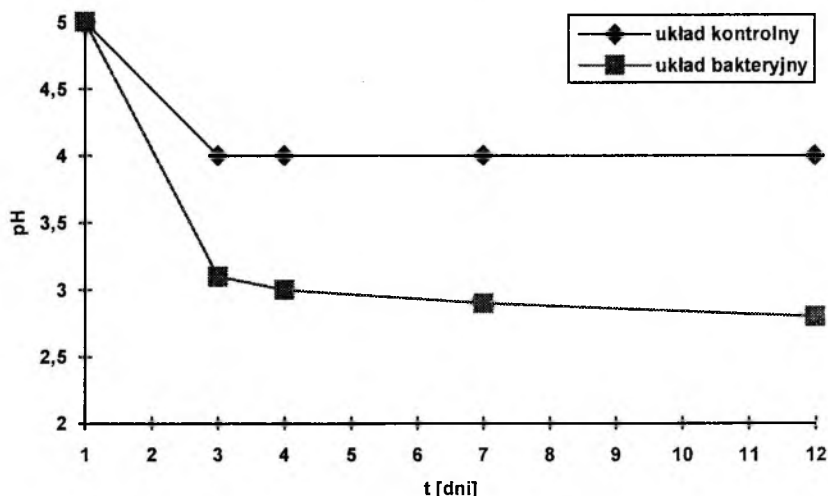
Rys. 1. Krzywe wzrostu bakterii w testowanej hodowli w zależności od stężenia chloru

Z przebiegu krzywych na rysunku wynika, że już stężenie chloru $0,3 \text{ mg/dm}^3$ praktycznie hamuje wzrost wprowadzonej mikroflory, a stężenie $0,4$ i $0,5 \text{ mg/dm}^3$ w pełni hamuje rozwój mikroorganizmów. W obrazie mikroskopowym obserwowano jedynie martwe komórki mikroorganizmów. Stosowanie więc wyizolowanej autochtonicznej mikroflory nie stanowi zagrożenia dla wód gruntowych.

4. WSTĘPNA PRÓBA BIODEGRADACJI GRUNTU

Po wyizolowaniu mikroflory z badanego gruntu i jej wstępnej adaptacji do dużych stężeń oleju, przystąpiono do prób biodegradacji tłuszczów z badanego gruntu. W tym celu ustawiono doświadczenie, w którym do trzech kolb poj. 1 dm^3 wprowadzono po 250 g ziemi, zawierającej $6,18\%$ oleju roślinnego, 250 cm^3 pożywki o składzie: NH_4Cl – $0,1\%$, K_2HPO_4 – $0,1\%$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – $0,05\%$ i 20 cm^3 hodowli bakteryjnej, zawierającej w 1 cm^3 10^9 komórek. Równocześnie ustawiono potrójny układ kontrolny, do którego dodano tymol jako substancję bakteriostatyczną. Obydwa układy napowietrzano, a proces prowadzono w temperaturze pokojowej przez 12 dni. Co 2–3 dni kontrolowano pH układów. Wyniki przedstawiono na rys. 2.

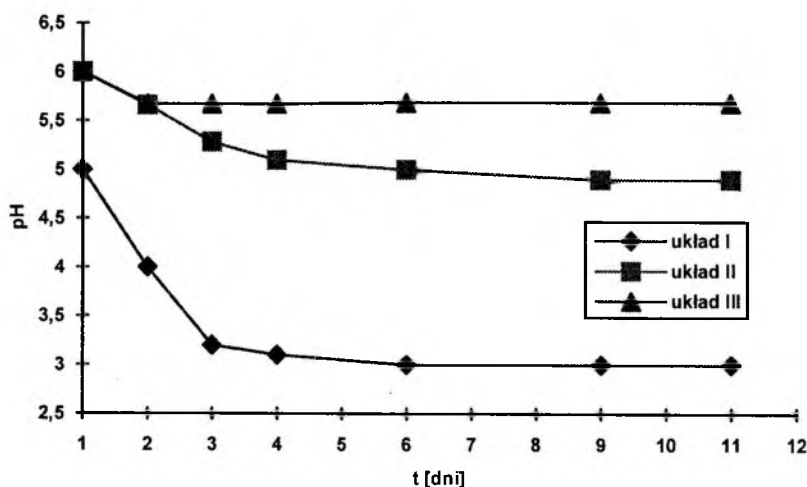
Z przebiegu krzywych wynika, że grunt powoduje silne zakwaszenie układów. W pierwszych trzech dniach trwania procesu, w układzie bakteryjnym następuje silniejszy spadek pH ($\text{pH} = 3$) niż w układzie bezbakteryjnym ($\text{pH} = 4$). Świadczy to o rozwoju mikroflory w tym układzie. Spadek pH poniżej 3 hamuje proces rozwoju mikroorganizmów (Farbiszewska T. i in. 1995). Analiza chromatogra-



Rys. 2. Zmiana pH układów w czasie biodegradacji tłuszczów z badanych gruntów

ficzna gruntu po procesie wykazała, że w układzie bezbakteryjnym nie nastąpiła zmiana zawartości oleju w gruncie, a w układzie bakteryjnym wynosiła 6,01%, czyli biodegradacji uległo 2,8% oleju zawartego w gruncie.

Ponieważ w pierwszych trzech dniach trwania procesu nastąpił znaczny wzrost kwasowości układu (pH poniżej 3,0), który hamuje rozwój mikroorganizmów, przeprowadzono kolejne doświadczenie. Ustawiono trzy podobne do poprzednich układy pomiarowe. Pierwszy identyczny, w drugim zobojętniono środowisko do pH = 7 roztworem NaOH, w trzecim w celu zobojętnienia dodano 25g CaCO₃. Biodegradację prowadzono przez 11 dni, w temperaturze pokojowej, w układach napowietrzanych. Zmianę pH układów w czasie trwania procesu przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zmiana pH układów w 11-dniowym procesie biodegradacji

Z przebiegu krzywych wynika, że zarówno dodatek zasady sodowej, jak i węgla wapnia powoduje zahamowanie wzrostu kwasowości układów. Dodatek węgla wapnia jest w opisywanym przypadku bardziej korzystny, gdyż ze względu na znikomą jego rozpuszczalność powoduje stabilizację układu. Po zakończeniu procesu wykonano analizę chromatograficzną gruntów, która wykazała:

- w układzie I 6,01% oleju, co stanowi 2% spadek zawartości oleju,
- w układzie II 5,23% oleju, co stanowi 16% spadek zawartości oleju,
- w układzie III 5,13% oleju, co stanowi 18% spadek zawartości oleju.

5. PODSUMOWANIE

Wyniki badań dowodzą istnienia możliwości prowadzenia procesów biodegradacji substancji tłuszczowych z gruntów. Należy zaznaczyć, że w procesie po-

winy uczestniczyć mikroorganizmy wstępnie wyizolowane z degradowanego gruntu, co jest potwierdzeniem danych literaturowych, dotyczących biodegradacji innych substancji (Farbiszewska T. i in. 1988, Farbiszewska T. i in. 1989, Karawaiko G.J. i in. 1972, Karawaiko G.J. i in. 1985). Ponieważ oleje roślinne ulegają rozkładowi na kwasy tłuszczowe, które powodują wzrost kwasowości środowiska, dlatego konieczna jest w czasie trwania procesu biodegradacji jego neutralizacja, by nie został zahamowany wzrost mikroorganizmów. W przedstawionej pracy odpowiednim neutralizatorem okazał się węgiel wapnia.

LITERATURA

Dziennik Ustaw 35, poz. 205 z dnia 04.05.1990.

FARBISZEWSKA T., CWALINA B., NOWAK A. (1988), *Izolowanie bakterii siarkowych z wód gruntowych i nadkładu Okręgu Turoszowskiego*, Rudy i Metale, 33, 11, 422–424.

FARBISZEWSKA T., CWALINA B., NOWAK A. (1989), *Adaptacja szczepów bakterii siarkowych wyizolowanych z Okr. Turoszowskiego do materiału ługowanego*, Rudy i Metale, 34, 12, 421–424.

FARBISZEWSKA T., FARBISZEWSKA-BAJER J., SUDOŁ T. (1995), *Biodegradacja substancji tłuszczowych z gruntów – izolowanie mikroorganizmów biodegradujących substancje tłuszczowe*, artykuł w druku.

KARAWAIKO G.J., KUZNECOV S.J., GOLOMZYK A.I. (1972), *Rol mikroorganizmow v vyshchelachivanii metallov iz rud*, Moskva, Izd. Nauka.

KARAWAIKO G.J., GROUDEV S.N. (1985), *Biogeotechnology of metals*, UNEP, Moskva.

Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T., Cwalina B., (1995), Biodegradation of aliphatic compounds present in soils. Adaptation of isolated microflora, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 145–149 (Polish text)

A process of biodegradation of aliphatic compounds present in soils was described. Experiments were carried out with the use of an autochthonous microflora. The main result is the removal of 18% of the aliphatic compounds from the samples during a 10-day process.

Teresa FARBISZEWSKA*, Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**, Teresa SUDOŁ*

BIODEGRADACJA SUBSTANCJI TŁUSZCZOWYCH Z GRUNTÓW – IZOLOWANIE MIKROORGANIZMÓW BIODEGRADUJĄCYCH SUBSTANCJE TŁUSZCZOWE

Przedstawiono proces izolacji wysokoaktywnej mikroflory biodegradującej substancje tłuszczowe oraz skład pożywki zapewniającej najkorzystniejsze warunki hodowli. Stwierdzono, że mikroflora wzrastająca na pożywce z olejem, stanowiącym główne zanieczyszczenie badanych odpadów, ma dużą aktywność życiową i może być stosowana do detoksykacji tych odpadów.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach prowadzone są badania nad możliwością degradacji odpadów przemysłowych przy współdziałaniu mikroorganizmów (Alexander M. 1981; Łabużek S. 1991). Dotyczą one przede wszystkim odpadów przemysłu farmaceutycznego, chemicznego, petrochemicznego i spożywczego (Gibson D.T. 1984; Meinck F. i in. 1975, Cerniglia C.E. 1984). Degradacja tych odpadów polega na wykorzystaniu systemu enzymatycznego wybranych mikroorganizmów, zdolnego do rozkładu wielkocząsteczkowych związków organicznych w substancje proste, nieszkodliwe dla środowiska. Mikroorganizmy wykorzystywane do biodegradacji organicznych substancji odpadowych uzyskują najczęściej zdolności degradacyjne dopiero po ich wstępnej adaptacji (Haung Y.T. i in. 1986).

Dużym problemem dla środowiska naturalnego są odpady przemysłu spożywczego, zawierające znaczne ilości tłuszczów i produktów ich rozkładu. Występuje on głównie w zakładach tłuszczowych, gdzie składowiska odpadów zanieczyszczają atmosferę i są potencjalnym źródłem skażenia wód gruntowych.

Prowadzone przez nas w ostatnich latach badania nad biodegradacją węglowodorów ropopochodnych ze skażonych gruntów zasugerowały nam zajęcie się biodegradacją związków tłuszczowych. Biorąc pod uwagę skalę tego problemu, wydaje się celowe opracowanie prowadzenia detoksykacji tłuszczów *in situ*, przy współdziałaniu mikroorganizmów, gdyż byłaby to metoda najbardziej ekonomiczna,

*Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-291 Opole, ul. Oleska 48.

**Uniwersytet Opolski, Instytut Techniki, 45-365 Opole, ul. Dmowskiego 7-9.

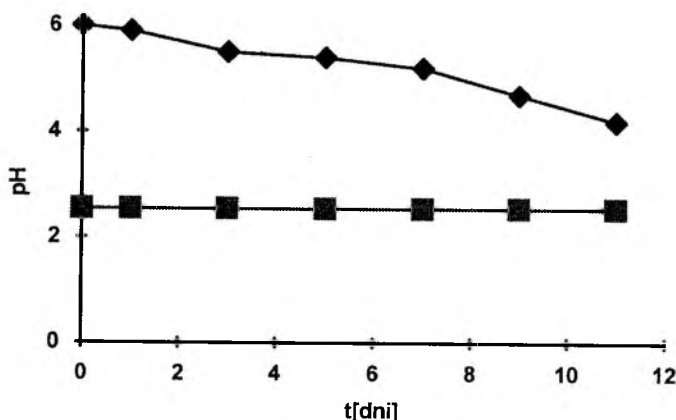
zasadniczymi bowiem zaletami metod biologicznych prowadzonych *in situ* jest stosunkowo duża efektywność oczyszczania przy niskich nakładach inwestycyjnych. Z uwagi na specyfikę odpadów, wykonanie mikrobiologicznej detoksykacji wymaga każdorazowo wstępnych badań laboratoryjnych, połączonych z wyizolowaniem i uaktywnianiem mikroflory zawartej w odpadach.

W pracy tej przedstawiono proces wyizolowania mikroflory pochodzącej z odpadowych dołów osadowych Nadodrzańskich Zakładów Tłuszczowych w Brzegu.

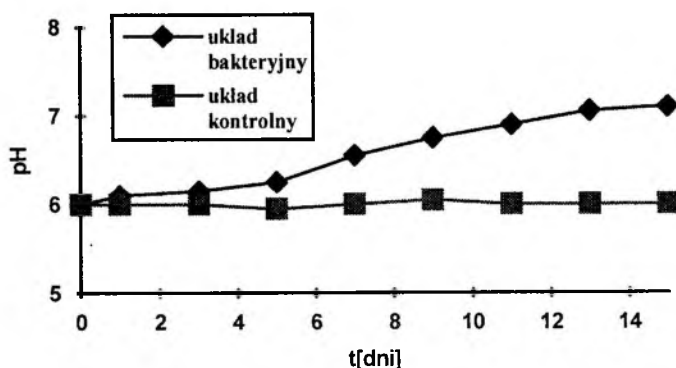
2. WYIZOLOWANIE AUTOCHTONICZNEJ MIKROFLORY Z GRUNTU

Wstępne hodowle mikroorganizmów prowadzono w ekstrakcie odpadowym, stanowiącym pożywkę, zmieszany z fazą stałą odpadów w stosunku s:c = 1:10. Ponieważ pH ekstraktu odpadowego wynosiło 2,54, a zgodnie z danymi literaturowymi (Murray K. 1989) bakterie degradujące substancje tłuszczowe w tak kwaśnym środowisku tracą aktywność życiową, część ekstraktu zobojętniono do pH = 6,0. Uzyskano więc dwie pożywki, w których prowadzono wstępną izolację. Hodowle trwały przez 11 dni, w temperaturze 37 °C, w układach napowietrzanych. Co drugi dzień kontrolowano pH układów. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 1.

Z przebiegu krzywych wynika, że w układach kwaśnych o pH = 2,54 nie obserwowano zmiany kwasowości pożywki, natomiast w układach o pH = 6,0 obserwowano systematyczny wzrost kwasowości, na który złożyło się najprawdopodobniej oddziaływanie kwaśnych odpadów połączone ze wzrostem mikroorganizmów przekształcających tłuszcze w kwasy tłuszczowe i niższe kwasy karboksylowe. Hipotezę tę potwierdziły badania mikroskopowe, wykonane w ostatnim dniu trwania hodowli. Wykazały one pojawienie się dużej ilości mikroflory w układach



Rys. 1. Zmiana pH pożywek w pierwszej fazie izolacji mikroflory



Rys. 2. Zmiana pH pożywki w układzie bakteryjnym i kontrolnym prowadzonym w temperaturze 37 °C

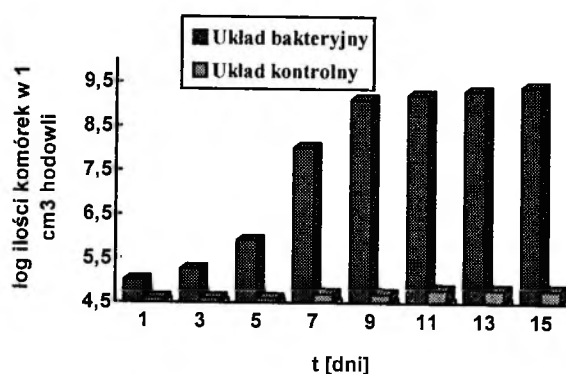
o wyjściowym pH = 6,0, natomiast ilość mikroflory w układach o pH = 2,54 była znikoma.

Dalsze hodowle wyizolowanych wstępnie bakterii prowadzono w warunkach sterylnych, w pożywce o składzie:

NH ₄ Cl	– 0,1%	
K ₂ HPO ₄	– 0,1%	
MgSO ₄ · 7H ₂ O	– 0,05%	
CH ₃ COONa · 2H ₂ O	– 0,1%	pH=6,0
ekstrakt drożdżowy	– 0,1%	

Pożywkę pierwotnie zaszczipiono hodowlą wstępną. W kolejnych 5 przesiewach stosowano do zaszczepu hodowle znajdujące się w fazie logarymicznego wzrostu. Hodowle każdorazowo prowadzono przez 15 dni, w temperaturze 37 °C, w układach napowietrzanych. Etap wyizolowania mikroflory zakończono przeprowadzeniem hodowli w opisany powyżej sposób wobec hodowli sterylnej, do której nie wprowadzono mikroorganizmów, dodając natomiast tymol, jako substancję bakteriostatyczną. W obydwu układach – sterylnym i niesterylnym – co dwa dni kontrolowano pH i określano ilość mikroorganizmów w 1 cm³ hodowli. Wyniki zobrazowano na rys. 2 i 3.

W układzie kontrolnym nie stwierdzono zmiany pH (rys. 2), czego potwierdzeniem było pojawienie się jedynie minimalnej ilości komórek bakteryjnych w hodowli sterylnej (rys. 3). W układzie bakteryjnym obserwowano wyraźny wzrost ilości mikroorganizmów do 9 dnia trwania hodowli (rys. 3), któremu towarzyszył wzrost pH hodowli (rys. 2). Kwasowość hodowli malała najintensywniej między 4 a 10 dniem jej trwania. Po 15 dniach trwania hodowli mikroflorę bakteryjną poddano wstępnej identyfikacji taksonomicznej, która wykazała istnienie: *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas sp.*, *Nitrosomanas sp.* i *Pseudomonas denitrificaus*. Równocześnie w hodowli nie stwierdzono obecności bakterii chorobotwórczych (Atlas R.M. 1986).



Rys. 3. Ilość mikroorganizmów w 1 cm³ pożywki w kolejnych dniach trwania hodowli prowadzonej w temperaturze 37 °C

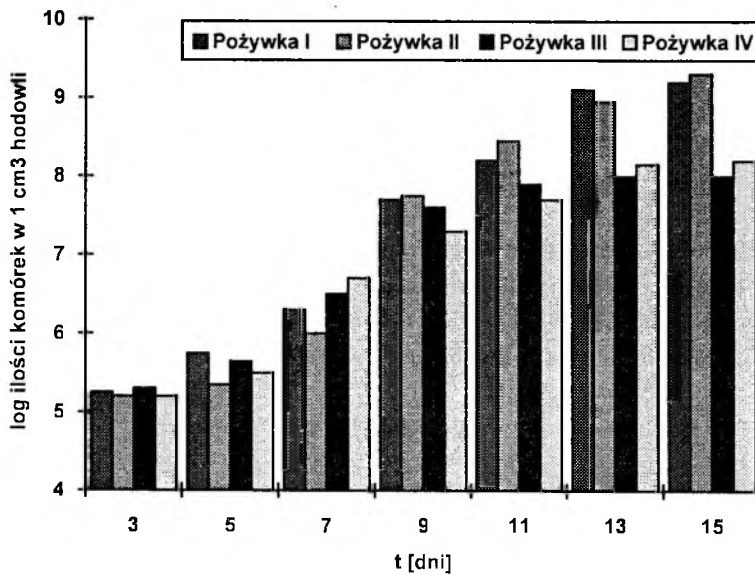
3. DOBÓR SKŁADU POŻYWKI

Po uzyskaniu aktywnej mikroflory autochtonicznej postanowiono przetestować kilka pożywek zawierających węgiel w postaci octanu sodu, ekstraktu drożdżowego i oleju roślinnego. Do badań wybrano pożywki o składzie:

Pożywka I		Pożywka II	
NH ₄ Cl	– 0,1%	NH ₄ Cl	– 0,1%
K ₂ HPO ₄	– 0,1%	K ₂ HPO ₄	– 0,1%
MgSO ₄ · 7H ₂ O	– 0,05%	MgSO ₄ · 7H ₂ O	– 0,05%
CH ₃ COONa · 2H ₂ O	– 0,1%	CH ₃ COONa · 2H ₂ O	– 0,1%
ekstrakt drożdżowy	– 0,1%	olej brzeski	– 0,1%
Pożywka III		Pożywka IV	
NH ₄ Cl	– 0,1%	NH ₄ Cl	– 0,1%
K ₂ HPO ₄	– 0,1%	K ₂ HPO ₄	– 0,1%
MgSO ₄ · 7H ₂ O	– 0,05%	MgSO ₄ · 7H ₂ O	– 0,05%
olej brzeski	– 0,2%	CH ₃ COONa · 2H ₂ O	– 0,2%

Testowane pożywki miały jednakową kwasowość pH = 6,0. Do zaszczepiania używano 10-dniowej hodowli, wcześniej wyizolowanej mikroflory, zawierającej 10⁹ komórek w 1 cm³. Hodowle prowadzono w temperaturze 25 °C, w układach napowietrzanych, przez 15 dni. Co 2 dni prowadzono kontrolę pH hodowli i ilość komórek w 1 cm³. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 4 i 5.

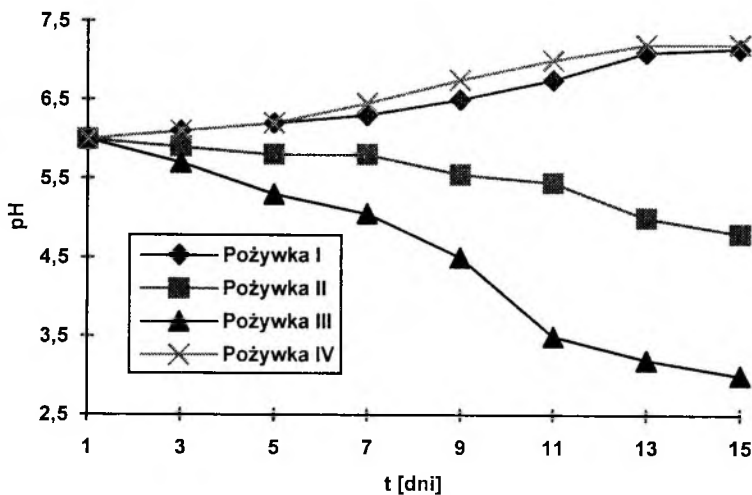
Z rys. 4 wynika, że najintensywniej bakterie wzrastały na pożywce I – intensywny wzrost zaczynał się już w 5 dniu trwania hodowli. Pożywka II była również atrakcyjna dla testowanej mikroflory. Intensywny wzrost rozpoczął się dopiero między 7 a 9 dniem trwania hodowli, ale potem nie odbiegał od wzrostu na pożywce I. Przyrost mikroorganizmów w pożywce III i IV był mniej intensywny. Rysu-



Rys. 4. Ilość komórek bakterii w kolejnych dniach trwania hodowli w zależności od składu pożywki

nek 5, obrazujący zmiany pH pożywek w omawianym doświadczeniu, stanowi wyjaśnienie rysunku 4. Mikroorganizmy w pożywce IV jeszcze w 7 dniu rości intensywniej niż w pożywce II, co świadczy o tym, że sam olej jest dla nich „lepszym” źródłem węgla niż olej z octanem.

Po przeanalizowaniu wzrostu mikroflory w poszczególnych pożywkach postanowiono do dalszych badań wybrać pożywkę II z octanem sodu i olejem brze-



Rys. 5. Zmiana pH hodowli wyizolowanej mikroflory w zależności od składu pożywki

skim, gdyż nie obserwowano w niej znacznych zmian pH, a wzrost mikroflory był wyraźny.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzanych badań stwierdzono, że mikroflora wzrastająca na pożywce z olejem brzeskim, stanowiącym główne zanieczyszczenie badanych odpadów, posiada wystarczająco wysoką aktywność życiową, aby mogła być, po procesie jej adaptacji, stosowana do ich detoksykacji.

LITERATURA

- ALEXANDER M. (1981), *Science*, 211, 132–138.
- ATLAS R.M., (1986), *Basic and practical microbiology*, New York, Macmillan Publishing Company.
- CERNIGLIA C.E. (1984), *Petroleum Microbiology*, Atlas R.M. (ed.), New York, 99–128.
- GIBSON D.T., SUBRAMANIAN V. (1984), *Microbiology degradation of organic compounds*, Gibson D.T. (ed.), New York, Dekker Inc., 181–252.
- HAUNG Y.T., HORSFALL III F.L., WONG L.M., COKER D.R. (1986), *Inter. J. Environ. Studies*, 28, 41.
- ŁABUŹEK S. (1991), *Biotechnologia*, 3–4, (13–14), 90–101.
- MEINCK F., STOFF M., KOHSCHUTTER H. (1975), *Ścieki przemysłowe*, Warszawa, Arkady.
- MURRAY K. (1989), *Aquaculture engineering technologies for future*, Inst. Chem. Eng. V. K., Symp. Ser. No. 111.

Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Sudoł T., (1995), Biodegradation of aliphatic compounds present in soils. Isolation of microorganisms degrading aliphatic compounds. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 151–156 (Polish text)

A process of isolation of highly active microfloras which degrade aliphatic compounds containing, as the main component, vegetable fat was presented. The feed for the best breeding of the microorganisms was selected. The microflora was bred in the medium containing vegetable fat which has a highly biotic activity. The applicability of the investigated microflora to the biodegradation of wastes containing vegetable fats was determined.

Jerzy CHMIEŁOWSKI*, Mieczysław PYTLAK*, Andrzej WOŹNICA*

AKUMULACJA URANU PRZEZ BAKTERIE O WZMOŻONEJ AKTYWNOŚCI FOSFATAZOWEJ

W pracach Macaskie i Deana wykorzystano szczep *Citrobacter* sp. o zwiększonej aktywności fosfatazowej i zdolności enzymatycznego rozkładu estrów fosforowych na przykład glicerolo-2-fosforanu, do akumulacji uranu. Uwolniony fosforan powoduje wytrącanie i akumulację metali ciężkich na powierzchni komórek w postaci nierozpuszczalnych, zwartych precipitatów. Celem pracy była krytyczna ocena tego mechanizmu akumulacyjnego u wybranych bakterii. Stosowano szczepy *Citrobacter freundii* oraz szczepy bakterii izolowanych z gleby obciążonej przez metale ciężkie. Wykazywały one wzmożoną aktywność fosfatazy kwaśnej z optimum działania przy pH 5, typowej dla drobnoustrojów. Badano dynamikę akumulacji uranu (w postaci azotanu uranylu) w stężeniu 0,1 mM przez te bakterie w obecności wzrastających stężeń (od 1 do 16 mM) glicerolo-2-fosforanu jako substratu fosfatazy oraz w układzie bezsubstratowym. Stwierdzono, że w obecności niskich stężeń (1,0 mM) glicerolo-2-fosforanu występował około 30 procentowy wzrost akumulacji uranu w porównaniu z układem bezsubstratowym. Wyższe stężenia tego estru powodowały natomiast obniżenie akumulacji. Mikroskopia elektronowa ultracienkich skrawków komórek wykazywała głównie powierzchniowe wiązanie uranu w postaci zwartej warstwy osadów. Wykazane hamowanie akumulacji uranu mogło być związane z tworzeniem w roztworach o pH 5 do 6 rozpuszczalnych związków uranylu z glicerolo-2-fosforanem, z wykorzystaniem grup fosforanowych. Potwierdzenie tego przypuszczenia uzyskano przez stwierdzenie 60 do 80% wymywania uranu związanego w biomacie bakterii przez 10 mM roztwór glicerolo-2-fosforanu. Wyniki obserwacji nie potwierdziły przypuszczeń wynikających z założeń Macaskie i Deana, dotyczących możliwości wykorzystania powszechnie występujących bakterii o wzmożonej aktywności fosfatazowej do akumulacji uranu. Być może rozbieżność ta wynika ze szczególnych cech stosowanego przez nich szczepu *Citrobacter* sp., który wykazywał aktywność nietypowej, powierzchniowo zlokalizowanej fosfatazy w szerokim zakresie pH 6 do 9.

1. WSTĘP

W wielu ośrodkach naukowych prowadzi się badania nad opracowaniem metod akumulacji uranu ze środowisk o dużym rozproszeniu tego pierwiastka oraz nad dekontaminacją wód odpadowych obciążonych przez ten nuklid (Chmielowski i in. 1993).

*Katedra Biochemii i Pracownia Izotopowa, Uniwersytet Śląski, ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice.

Interesujące obserwacje opisali Macaskie i Dean (1984a,b, 1987a,b). Wykazali oni zdolność akumulacji uranu przez szczepy bakterii rodzaju *Citrobacter* o zwiększonej aktywności fosfatazowej w obecności fosforanów organicznych, w szczególności glicerolo-2-fosforanu. Zjawisko to polega na enzymatycznej hydrolizie wiązań estrowych fosforanów organicznych przez fosfatazę z jednoczesnym odłożeniem na powierzchni komórki bakterii nierozpuszczalnych, zwartych precipitatów fosforanów metali ciężkich. Mechanizm taki mógłby stwarzać możliwość opracowania biotechnologicznych metod dekontaminacji i odzysku uranu z roztworów.

Celem niniejszej pracy była krytyczna ocena tego mechanizmu akumulacyjnego u wybranych szczepów bakterii, które wykazywały wzmożoną aktywność fosfatazy kwaśnej z optimum działania przy pH 5, typowej dla drobnoustrojów.

2. MATERIAŁY I METODYKA

W badaniach stosowano szczepy *Citrobacter freundii* oznaczone symbolami PCM 1569 i PCM 2347, pochodzące z kolekcji mikroorganizmów Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu. Izolowano również szczepy bakterii zasiedlające hałdy odpadów po przeróbce rud cynku i ołowiu. Spośród 30 szczepów dwa wykazywały wzmożoną aktywność fosfatazową. Oznaczono je roboczo jako szczep A oraz B. Hodowlę bakterii prowadzono w kolbach płaskodennych napowietrzanych przez wytrząsanie w temp. 30 °C. Skład pożywek hodowlanych przedstawiono w tab. 1. Biomasa bakterii użytych do badań określano metodą wagową z użyciem ultrafiltrów membranowych. Niewielka zawartość związków nieorganicznych pozwalała na przyjęcie suchej masy (s.m.) za wartość biomasy bakterii. Biomasa tę oddzielano od zawiesiny przez 10-minutowe wirowanie przy 4000 g.

Aktywność fosfatazową szczepów bakterii oznaczano metodą Bodansky'ego (Mejbaum-Katzenellenbogen, Mochnacka 1969). Pod wpływem fosfatazy produkowanej przez komórki bakterii 16 mM glicerolo-2-fosforan ulegał rozkładowi z wydzieleniem wolnego fosforanu. Wolne fosforany oznaczano spektrofotometrycznie metodą Fiske-Subarowa (Mejbaum-Katzenellenbogen, Mochnacka 1969). Badania akumulacji uranu prowadzono w kolbach płaskodennych napowietrzanych przez wytrząsanie w temperaturze 30 °C, do których wprowadzano 0,4 g/l biomasy bakterii. Do przygotowanych zawiesin wprowadzano uranyl tak, by ostateczne stężenie w kolbie wynosiło 0,1 mM. Odczyn środowiska korygowano do pH 6. W przypadku układów substratowych dodawano glicerolo-2-fosforan o różnym stężeniu.

Do oznaczania uranu w biomase bakterii stosowano metodę radiometryczną opracowaną przez Chwistka i innych (1988), opartą na pomiarze scyntytacji pochodzących od cząstek α emitowanych przez uran naturalny. Próbkę badano z

Tabela 1. Skład pożywek do hodowli bakterii

Rodzaj pożywki	Skład pożywki
Pożywka do hodowli szczepów <i>Citrobacter freundii</i>	3 g hydrolizatu kazeiny 3g ekstraktu drożdżowego 17 g KH_2PO_4 12,8 g K_2HPO_4 0,245 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 ml 50% glukozy 1000 ml wody destylowanej
Pożywka do hodowli bakterii glebowych	20 g glukozy 3g ekstraktu drożdżowego 5,6 g KH_2PO_4 12,8 g K_2HPO_4 0,2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g NaCl 0,3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 ml wody destylowanej
Pożywka do hodowli szczepów <i>Citrobacter freundii</i> w obecności glicerolo-2-fosforanu	7,1 g glicerolo-2-fosforanu 13,5 ml gliceryny 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 g NaCl ilości śladowe MnSO_4 i FeSO_4

zastosowaniem scyntylatora żelującego Unisolve 1. Pomiar radiometryczny prowadzono z użyciem licznika scyntylacyjnego Beckman LS 5000 TD. Dla określenia ilości uranu w próbce stosowano metodę wzorca wewnętrznego, polegającą na dodaniu do próbek znanej ilości uranu.

Uran akumulowany w biomase bakterii wymywano roztworem 10 mM glicerolo-2-fosforanu. W tym celu do pięciu próbek z odwirowaną biomasą o tej samej zawartości uranu wprowadzono po 20 ml glicerolo-2-fosforanu. Po 1-minutowym wytrząsaniu, zawiesinę wirowano i w osadzie oznaczano zawartość uranu. Otrzymany osad biomasy poddawano kolejnym próbom wymywania uranu. Czynność tę powtarzano pięciokrotnie.

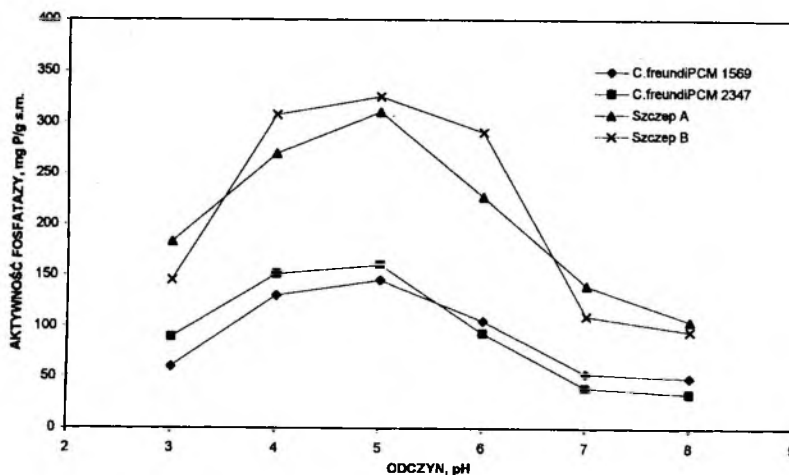
Uran akumulowany w strukturach komórkowych bakterii lokalizowano z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zastosowano metodę histologiczną Glauerta (1974) z modyfikacją dotyczącą utrwalania komórek bakterii. Utrwalano je 2,5% aldehydem glutarowym w buforze kakodylowym przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Aby zapobiec odmyciu uranu akumulowanego na powierzchni komórek, stosowano zatapianie w agarze. Preparaty odwadniano etanolem. Do utwardzania próbek stosowano mieszaninę żywic eponowych. Preparaty

cięto z użyciem ultramikrotomu Reichart OUM-3, a uzyskane ultracienkie skrawki obserwowano w mikroskopie elektronowym JEOL-JEN100S.

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Macaskie i Dean (1984a,b, 1987a,b) oraz współpracownicy (Pickett i Dean 1977; Aickin i in. 1979; Michel i in. 1986) z Uniwersytetu w Oxfordzie prowadzili od wielu lat badania nad akumulacją metali ciężkich: ołowiu, kadmu, miedzi i uranu przez bakterie rodzaju *Citrobacter* o zwiększonej aktywności fosfatazowej. W pracach tych stwierdzono, że ilość nagromadzonego metalu w biomacie bakterii jest uzależniona od aktywności fosfatazowej i obecności fosforanu organicznego w środowisku inkubacyjnym (Macaskie i in. 1987). Fosfataza odszczepia z glicero-2-fosforanu fosforan, który strąca jony metali ciężkich na powierzchni komórek w postaci nierozpuszczalnych fosforanów.

Model fosfatazowy opracowany przez Macaskie i Deana dla wybranego przez nich szczepu *Citrobacter* sp. stanowił inspirację do zbadania możliwości zwiększenia akumulacji uranu przez inne gatunki rodzaju *Citrobacter* oraz izolowane z gleby bakterie fosfatazododatnie. Pracę nad tym zagadnieniem rozpoczęto od wybrania kilku szczepów bakterii wykazujących zwiększoną aktywność fosfatazową. Istotne było określenie optymalnych warunków hodowli tych bakterii, w których ujawniałaby się maksymalna aktywność fosfatazy. Stwierdzono, że aktywność fosfatazy dwóch badanych szczepów *Citrobacter freundii* oraz izolowanych szczepów A i B bakterii glebowych była największa w przedziale pH 4 do 6 z maksimum występującym przy pH 5 (rys. 1). Była to więc fosfataza kwaśna (E.C.

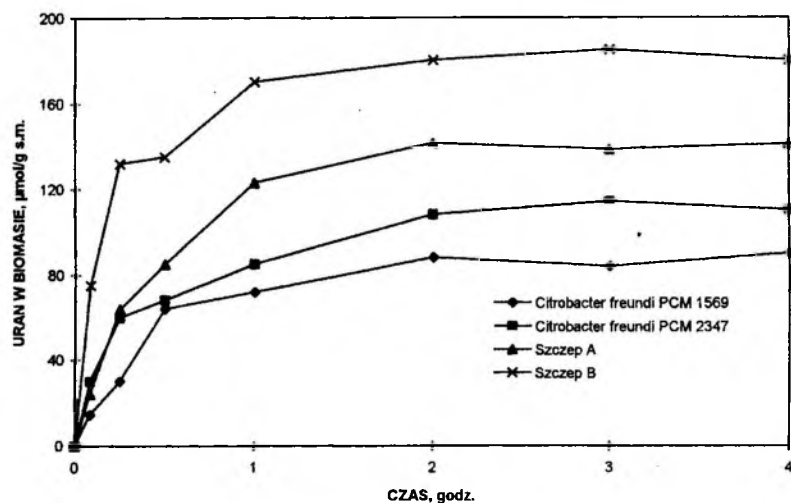


Rys. 1. Aktywność fosfatazowa wybranych szczepów *Citrobacter freundii* i szczepów bakterii glebowych w zależności od pH

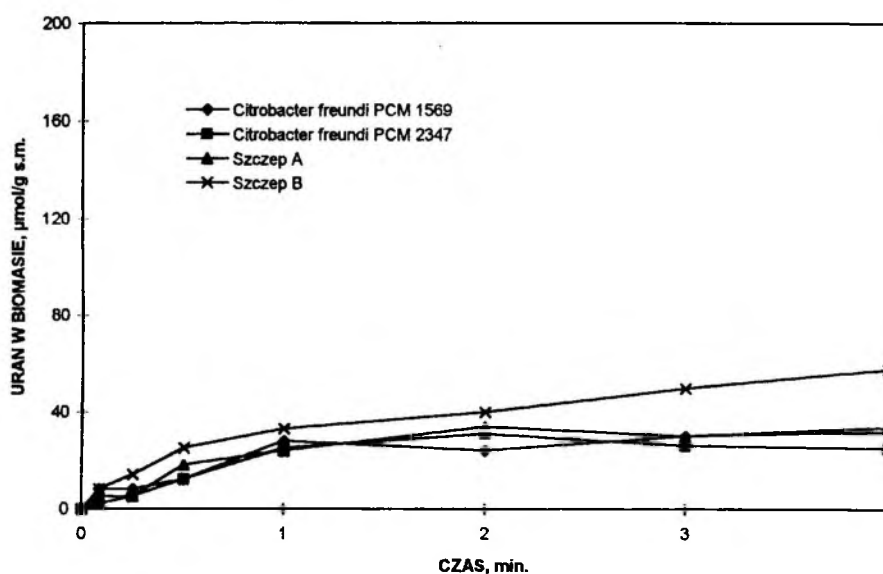
3.1.3.20) typowa dla wielu mikroorganizmów. Wzmoczoną aktywnością fosfatazy odznaczały się szczepy A i B bakterii glebowych (które uwalniały z fosforanów organicznych odpowiednio 295 i 312 mg fosforanu/g s.m.) oraz szczepy *Citrobacter freundii* PCM 1569 i PCM 2347 (odpowiednio 126 i 130 mg fosforanu/g s.m.).

W literaturze są informacje o występowaniu licznych mikroorganizmów wykazujących aktywność alkalicznej i kwaśnej fosfatazy. Pickett i Dean (1977), prowadząc badania nad *Bacillus subtilis* ssp. *niger* ATCC 9372, stwierdzili dwa szczyty aktywności fosfatazowej. Jeden przy pH 4,6, zaś drugi przy pH 4,8. Macaskie i Dean (1984a,b, 1987a,b) oraz Hambling i in. (1987) dysponowali w pracach szczepem *Citrobacter* sp. z nietypową fosfatazą wykazującą znaczną aktywność w szerokim w zakresie pH: od 5 do 9. Poziom aktywności fosfatazowej badanych szczepów *Citrobacter freundii* oraz izolatów A i B był niższy od podawanych przez Macaskie i Deana, których szczep *Citrobacter* sp. wykazywał szczególnie wysoką aktywność fosfatazy.

Wyselekcjonowane szczepy bakterii poddano próbie akumulacji uranu. Obserwacje prowadzono w układzie bezsubstratowym oraz w obecności 10 mM gliceroło-2-fosforanu (substratu fosfatazy) przy pH 6, z użyciem 0,4 g s.m./l biomasy bakterii oraz stężeniu wyjściowym uranu 0,1 mM, w czasie 3 godzin aeracji w temperaturze 30 °C. Poziom nagromadzenia uranu w układach bezsubstratowych przez szczepy *Citrobacter freundii* PCM 1569 i PCM 2347 wynosił odpowiednio 0,090 i 0,110 mmol/g s.m. i był niższy od stopnia akumulacji tego nuklidu przez szczepy bakterii glebowych A oraz B (odpowiednio 0,141 i 0,185 mmol/g s.m.) (rys. 2).



Rys. 2. Przebieg akumulacji uranu przez szczepy bakterii o wzmoczonej aktywności fosfatazowej w układzie bezsubstratowym. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Stężenie początkowe uranu 0,1 mM, pH 6

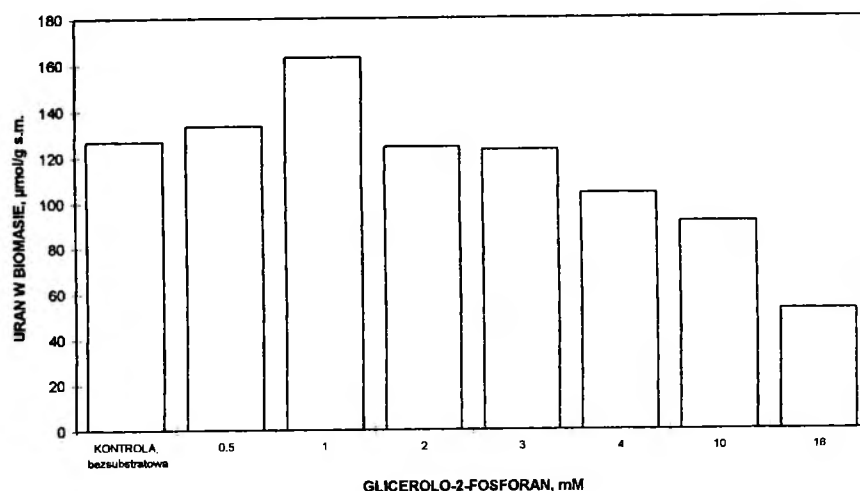


Rys. 3. Przebieg akumulacji uranu przez szczepy bakterii o wzmożonej aktywności fosfatazowej w obecności 10 mM glicerolo-2-fosforanu. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Stężenie początkowe uranylu 0,1 mM, pH 6

Obecność 10 mM glicerolo-2-fosforanu w roztworze wpływała hamująco na akumulację uranu. Poziom nagromadzenia tego nuklidu był kilkakrotnie niższy w porównaniu z warunkami bezsubstratowymi (rys. 3). Otrzymane wyniki badań były zatem odmienne przy wyższych stężeniach estru od obserwacji Macaskie i Deana (1987, 1984b, 1987). Zastanawiające jest jednak, że autorzy ci prowadzili akumulację uranu w roztworach o pH 6,9 gdy wiadomo, że jony uranylowe powyżej pH 6 ulegają w znacznym stopniu hydrolizie i wytrąceniu (Nakajima i in. 1979).

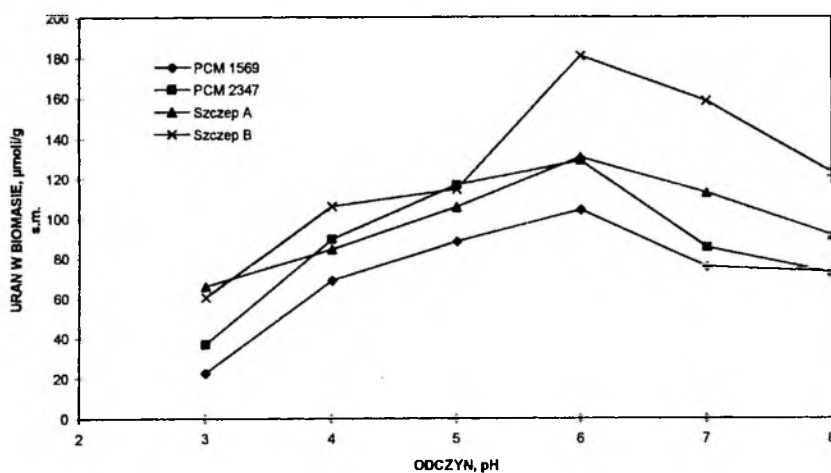
Szukając przyczyn rozbieżności uzyskanych obserwacji z wynikami prac Macaskie i Deana (1987, 1984b, 1987) badano wpływ stężenia glicerolo-2-fosforanu w zakresie 0,5 do 16 mM na akumulację uranu. Próby zawierały 0,4 g/l biomasy bakterii napowietrzanych przez wytrząsanie w obecności 0,1 mM uranylu i zmiennych stężeń glicerolo-2-fosforanu przy pH 6, w temperaturze 30 °C. Oznaczenie ilości uranu akumulowanego w biomacie bakterii następowało po 3-godzinnej inkubacji. Wyniki tych obserwacji przykładowo dla *C. freundii* podano na rys. 4. Stwierdzono, że małe stężenia glicerolo-2-fosforanu (1,0 mM) powodowały około 30-procentowy wzrost akumulacji uranu w porównaniu z kontrolą bezsubstratową. Wyższe stężenia tego estru powodowały natomiast obniżenie akumulacji uranu. Interesujące były przyczyny tego efektu wynikające z 10-krotnego zwiększenia stężenia glicerolo-2-fosforanu. Mogły one ujawnić inne oddziaływania tego estru niż wynikające z jego enzymatycznej hydrolizy.

Badano również wpływ pH na akumulację uranu. Obserwacje te prowadzono w poprzednio opisany sposób w warunkach bezsubstratowych (rys. 5) oraz w obec-

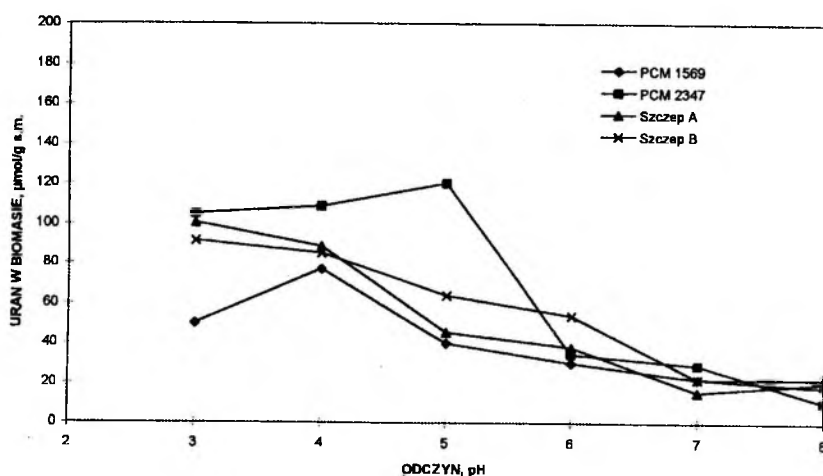


Rys. 4. Akumulacja uranu przez szczep bakterii *Citrobacter freundii* PCM 2347 przy różnych stężeniach glicerolo-2-fosforanu. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Inkubacja 3 godziny z uranylem o stężeniu początkowym 0,1 mM, pH 6

ności 10 mM glicerolo-2-fosforanu (rys. 6) w zakresie odczynu od pH 3 do 8. Obserwacje akumulacji prowadzone w układzie bezsubstratowym wykazały, że wartość pH 6 może być uznana za optymalną do maksymalnego nagromadzenia uranu (rys. 5). Nieoczekiwanie natomiast obecność glicerolo-2-fosforanu jako substratu fosfatazy (rys. 6) powodowała 1,5–3-krotne zwiększenie akumulacji przy



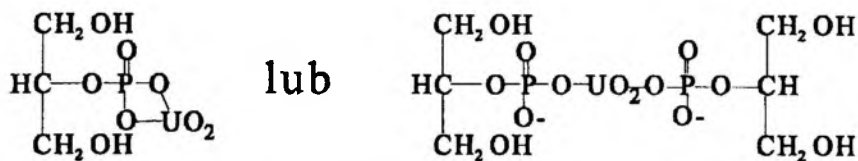
Rys. 5. Wpływ pH na akumulację uranu przez szczepy bakterii o wzmóżonej aktywności fosfatazowej w układzie bezsubstratowym. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Stężenie początkowe uranylu 0,1 mM



Rys. 6. Wpływ pH na akumulację uranu przez szczepy bakterii o wzmożonej aktywności fosfatazowej w obecności 10 mM glicerolo-2-fosforanu. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Stężenie początkowe uranu 0,1 mM

wartości pH 3 w porównaniu do warunków bezsubstratowych. Wyższy odczyn pH ($\text{pH} > 5$) powodował istotne obniżenie akumulacji uranu w obecności glicerolo-2-fosforanu.

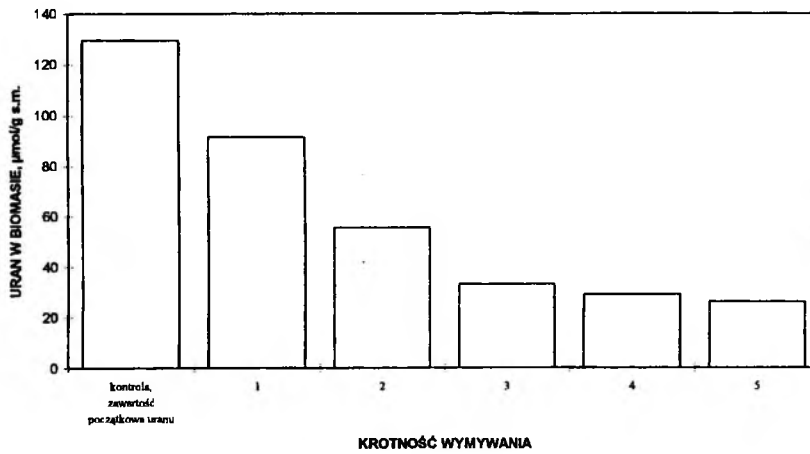
Na podstawie obserwacji wysunięto przypuszczenie, że glicerolo-2-fosforan mógłby tworzyć rozpuszczalne związki z jonami uranylowymi. W takim przypadku glicerolo-2-fosforan mógłby się zachowywać podobnie jak jony węglanowe. Proces akumulacji uranu był silnie hamowany przez glicerolo-2-fosforan podobnie jak przez jony węglanowe, które tworzą trwałe rozpuszczalne połączenie kompleksowe z uranylem $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (Nakajima i in. 1979). Hipotetyczny wzór związków glicerolo-2-fosforanu z jonami uranylowymi mógłby mieć postać podaną na rys. 7.



Rys. 7. Hipotetyczny wzór związków glicerolo-2-fosforanu z jonami uranylem

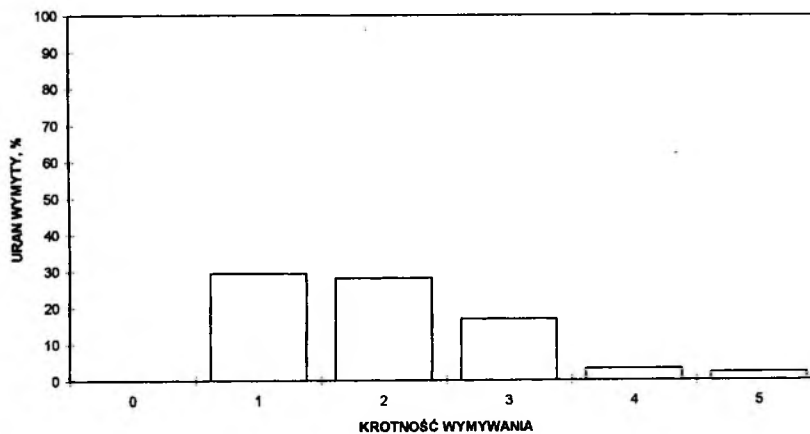
Zgodnie z założeniem o tworzeniu się rozpuszczalnych połączeń, glicerolo-2-fosforanu z jonami uranylowymi, można sądzić, że przy niskim pH związki te były nietrwałe i wolne jony uranylowe mogły podlegać sorpcji w biomase bakterii (rys. 6).

W literaturze brak jest informacji o związkach glicerolo-2-fosforanu z jonami metali. Pośrednim dowodem tworzenia się tych połączeń byłoby wykazanie zdolności wymywania akumulowanego uranu z biomasy bakterii przez glicerolo-2-fosforan.

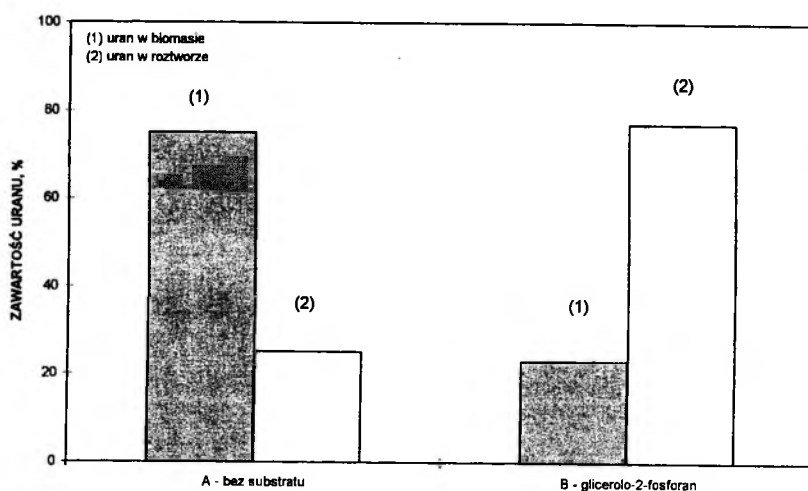


Rys. 8. Zmiany zawartości uranu w biomacie *Citrobacter freundii* PCM 2347 podczas kilkakrotnego wymywania 10 mM glicerolo-2-fosforanem, pH 6

Przeprowadzono próbę wymywania uranu akumulowanego w biomacie bakterii 10 mM glicerolo-2-fosforanem. W tym celu do pięciu próbek z odwirowaną biomasa o tej samej zawartości uranu dodawano po 20 ml glicerolo-2-fosforanu. Po 1-minutowym wytrząsaniu, próbki wirowano i w osadzie biomasy bakterii oznaczano zawartość uranu. Czynność tę powtarzano kilkakrotnie. Na rysunku 8 podano przykładowo zawartość uranu w biomacie *Citrobacter freundii* PCM 2347 podczas wymywania uranu z biomasy tych bakterii w wyniku kolejnych prób. Okazało się, że pod wpływem 5-krotnego wymycia z powierzchni komórek szczepu *Citrobacter freundii* usunięciu uległo 80% akumulowanego uranu (rys. 8 i 9).



Rys. 9. Procentowe wymycie uranu z biomasy *Citrobacter freundii* PCM 2347 10 mM glicerolo-2-fosforanem, pH 6



Rys. 10. Bilans uranu wprowadzonego do roztworu podczas akumulacji tego nuklidu przez szczep A bakterii glebowych. Biomasa bakterii 0,4 g/l. Stężenie początkowe uranylu 0,1 mM, pH 6. Czas inkubacji 3 godziny. (A) Akumulacja w układzie bez substratu fosfatazy, (B) Akumulacja w obecności 10 mM glicerolo-2-fosforanu, (1) Uran w biomacie, (2) Uran pozostały w roztworze

W celu określenia stosunku ilości uranu zawartego w biomacie oraz w roztworze przeprowadzono przykładowo bilans tego metalu podczas akumulacji z użyciem szczepu A bakterii glebowych o zwiększonej aktywności fosfatazowej (rys. 10). Akumulację prowadzono w warunkach bezsubstratowych oraz w obecności glicerolo-2-fosforanu jako substratu fosfatazy. Stwierdzono, że w warunkach bezsubstratowych po trzech godzinach inkubacji niewielka część uranu znajdowała się w roztworze (25%), natomiast większość (75%) była związana w biomacie. Inaczej kształtował się ten stosunek w obecności glicerolo-2-fosforanu. Większa ilość uranu pozostawała w roztworze (77%), zaś akumulacja w biomacie była mniejsza (23%). Potwierdzałoby to sugestię o tworzeniu się rozpuszczalnych związków uranylu z glicerolo-2-fosforanem lub produktem jego degradacji. Związki te utrudniały akumulację uranu w biomacie bakterii.

Przeprowadzono obserwacje ultracienkich skrawków komórek bakterii akumulujących uran. Badania w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykazały obecność wyraźnych zaczernień powierzchni komórek pochodzących od uranu. Stwierdzono bardziej intensywną akumulację uranu przez komórki badanych szczepów bakterii o wzmożonej aktywności fosfatazy w roztworach bezsubstratowych, bez dodatku glicerolo-2-fosforanu, niż w obecności 10 mM tego estru. Aickin, Dean i in. (1979) badali lokalizację ołowiu w komórkach *Citrobacter* sp. za pomocą skaningowego i skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz analizy rentgenograficznej. Komórki tych bakterii w obecności glicerolo-2-fosforanu akumulowały zwiększone ilości ołowiu. Badania prowadzone przy użyciu

analizy rentgenograficznej wykazywały wysokie zagęszczenie ołowiu i fosforu w postaci nierozpuszczalnego $PbHPO_4$ po zewnętrznej stronie komórek. Podobne rezultaty tworzenia nierozpuszczalnych osadów uzyskano w przypadku uranu.

Wyniki badań prezentowanych w niniejszej pracy nie potwierdziły więc obserwacji Macaskie i Deana (1987, 1984b, 1987a) o dodatnim wpływie glicerolo-2-fosforanu na akumulację uranu przez powszechnie występujące bakterie o wzmożonej aktywności fosfatazy. Możliwe, że było to związane ze specyficznymi cechami szczepu *Citrobacter* sp. stosowanego w pracach zespołu Macaskie i Deana.

LITERATURA

- AICKIN R.M., DEAN A.C.R., CHEETHAM A.K., SKARNULIS A.J. (1979), *Electron microscope studies on the uptake of lead by a Citrobacter sp.*, Microbios Letters, **9**, s. 7.
- CHMIEŁOWSKI J., WOŹNICA A., PYTLAK M. (1993), *Akumulacja i ługowanie radionuklidów przez drobnoustroje*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, **27**, s. 227.
- CHWISTEK M., CHMIEŁOWSKI J., TOMZA I. (1988), *Radiometric determination of uranium accumulated in bacterial cells*, Talanta **35**, s. 227.
- GLAUERT I.M. (1974), *Practical methods in electron microscopy*, Amsterdam, North-Holland Publ. Comp.
- HAMBLING S.G., MACASKIE L.E., DEAN A.C.R. (1987), *Phosphatase synthesis in a Citrobacter sp. growing in continuous culture*, J. Gen. Microbiol., **133**, s. 2743.
- MACASKIE L.E., DEAN A.C.R. (1984a), *Cadmium accumulation by immobilized cells of a Citrobacter sp.*, Environmental Tech. Letters **5**, s. 177.
- MACASKIE L.E., DEAN A.C.R. (1984b), *Heavy metal accumulation by immobilized cells of a Citrobacter sp.*, Biotechnol. Lett. **6**, s. 71.
- MACASKIE L.E., DEAN A.C.R. (1987a), *Use of immobilized biofilm of Citrobacter sp. for the removal of uranium and lead from aqueous flows*, Enzyme Microb. Tech. **9**, s. 2.
- MACASKIE L.E., DEAN A.C.R., CHEETHAM A.K., JACEMAN R.J.B., SKARNULIS A.J. (1987b), *Cadmium accumulation by a Citrobacter sp.: the chemical nature of the accumulated metal precipitate and its localization in the bacterial cells*, J. Gen. Microbiol., **133**, s. 539.
- MEJBAUM-KATZENELLENBOGEN W., MOCHNACKA J. (1969), *Kurs praktyczny z biochemii*, Warszawa, PWN.
- MICHEL L.J., MACASKIE L.E., DEAN A.C.R. (1986), *Cadmium accumulation by immobilized cells of a Citrobacter sp. using various phosphatase donors*, Biotechnol. Bioeng., **28**, s. 1358.
- NAKAJIMA A., HORIKOSHI T., SAKAGUCHI T. (1979), *Ion effects on the uptake of uranium by Chlorella regularis*, Agric. Biol. Chem., **43**, s. 625.
- PICKETT A.W., DEAN A.C.R. (1977), *Phosphatase activities of cadmium and zinc resistant strains of Bacillus subtilis subsp. niger and of a Pseudomonas sp.*, Microbios Letters, **6**, s. 103.

Chmielowski J., Pytlak M., Woźnica A., (1995), Bioaccumulation of uranium by bacteria with enhanced phosphatase activity, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 157–168 (Polish text)

Macaskie and Dean reported in their papers a phosphatase-mediated uranium uptake by a *Citrobacter* sp. with enhanced phosphatase activity and capacity of using phosphate esters, such as glycerol-2-phosphate, as phosphate donors. Liberation of phosphate ions (HPO_4^{2-}) leads to the precipitation of heavy metals in the form of insoluble precipitates tightly bound with the cell surface.

The aim of this work was to perform a critical evaluation of this mechanism of metal accumulation in selected strains of bacteria. A *Citrobacter freundii* and some other strains of bacteria isolated from soil polluted by heavy metals were used. All these strains exhibited an enhanced activity of an acid-type phosphatase with a pH optimum at pH 5 typical of microorganisms.

Time course of accumulation of uranium (in the form of 0.1 mM uranyl nitrate) by these bacteria was followed in a substrate-less system and at increasing concentrations (from 1 to 16 mM) of glycerol-2-phosphate as a substrate for the phosphatase. It was found that at low glycerol-2-phosphate concentrations (1.0 mM) the bacteria accumulated about 30% uranium more than in a substrate-less system. At higher glycerol-2-phosphate concentrations less metal was accumulated. Electron microscopic observation of ultra thin sections of cells revealed that metal was located mainly at the surface as a dense precipitate.

It was presumed that an observed inhibition of uranium accumulation could be connected with a formation of soluble uranyl compounds with glycerol-2-phosphate within a pH range of 5 to 6. Such a presumption was confirmed by revealing a 60 to 80 % uranium recovery from the loaded cells in 10 mM glycerol-2-phosphate solution.

Our results did not confirm the suggestions of Macaskie and Dean concerning the application of common bacteria with enhanced phosphatase activity to the accumulation of uranium. Most likely this divergence is due to the special features of their *Citrobacter* sp. strain producing an atypical surface-located acid-type phosphatase active in a wide pH range of 5 to 9.

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Marek MAIK*, Bożena RAGER*

MODYFIKOWANE ODPADOWE PYŁY CEMENTOWE – NAPEŁNIACZE MIESZANEK GUMOWYCH

Przedstawiono sposób utylizacji odpadowych pyłów cementowych. Otrzymano pyły cementowe o charakterze hydrofobowym. W tym celu modyfikowano powierzchnię pyłu za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. Zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne modyfikowanych pyłów cementowych. Przedstawiono metody oceny stopnia modyfikacji powierzchni pyłów cementowych, przede wszystkim na podstawie zmiany jej hydrofobowości. Zbadano wpływ rodzaju modyfikatora i jego ilości na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500.

1. WSTĘP

Produkcja cementu jest nierozdzielnie związana z wytwarzaniem znacznych ilości odpadowych pyłów. Źródłami tych pyłów są agregaty młynowe wykonujące przemiał cementu, suszarnie, piece obrotowe oraz różnego rodzaju urządzenia do mechanicznego transportu.

Wykorzystanie we właściwy sposób odpadowych pyłów cementowych jest, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, poważnym problemem. W cementach mogą współistnieć cztery podstawowe fazy ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), a obecność głównie krzemianów wapnia może rzutować na ich zastosowanie jako napelniaczy mieszanek gumowych (Krysztafkiewicz 1984). Istotne znaczenie ma zwiększenie powinowactwa chemicznego odpadowych pyłów cementowych do łańcuchów polimerowych sieci kauczuku. Obecnie są prowadzone badania nad zwiększeniem tego powinowactwa do wielu tworzyw sztucznych przed ich uplastycznianiem. Ma to szczególne znaczenie w preparatyce nowych typów materiałów, w których pyły cementowe miesza się np. z lateksem styrenowo-butadienowym. Stosuje się w tym celu anionowe substancje powierzchniowo czynne, które wprowadza się do układu w celu uzyskania pożądanej dyspersji i emulgacji podczas preparacji kopolimeru.

Do powierzchniowej modyfikacji powierzchni odpadowych pyłów cementowych można stosować różne związki proadhezyjne, sprzęgające lub promotory adhezji (Krysztafkiewicz 1989). Optymalny promotor adhezji dla układów napel-

*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań.

niacz krzemianowy–polimer powinien wiązać nie tylko napełniacz, ale także polimery (wiązanie przez grupy funkcyjne elastomeru) (Królikowski 1973). Do grupy związków proadhezyjnych (coupling agents) zaliczamy silanowe, tytanianowe, boranowe, cyrkonianowe, hafnianowe czynniki zawierające ugrupowania alkoksylo- (Mittal 1992).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Do badań zastosowano odpadowe pyły cementowe usuwane na multicyklo-
nach pochodzące z cementowni *Nowiny*. Ponadto użyto odpadową krzemionkę
(Krysztafkiewicz 1993). Wyniki analizy chemicznej pyłu cementowego odpado-
wego oraz krzemionki po fluorowej podano w tabeli 1.

W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące charakterystyki fizykochemicznej
badanych napełniaczy.

Do modyfikacji powierzchni odpadowych pyłów cementowych i krzemionki
po fluorowej zastosowano następujące związki proadhezyjne:

• z grupy silanowych związków proadhezyjnych – silany wytwarzane przez PIW
Unisil w Tarnowie (Domka 1994):

- γ -merkaptopropylotrimetoksylsilan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$ (silan 1)
- γ -merkaptopropylotrietoksylsilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (silan 2)
- γ -aminopropylotrietoksylsilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (UniSilan 13)
- γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilan
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (UniSilan 511)
- tetrasiarcezek bis (trietoksylsilo) propylowy
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (UniSilan 41)

Tabela 1. Skład chemiczny badanych pyłów cementowych i półaktywnej
krzemionki po fluorowej (w %)

Oznaczenie	Odpadowy pył cementowy <i>Nowiny</i>	Krzemionka odpadowa po produkcji HF (po suszeniu)
SiO ₂	24,58	88,42
Al ₂ O ₃	4,58	0,20
CaO	57,80	1,63
FeO + Fe ₂ O ₃	0,90	0,30
MgO	2,88	0,02
F ⁻	–	2,42
wilgotność (105 °C)	1,15	3,50

Tabela 2. Własności fizykochemiczne odpadowych pyłów cementowych i odpadowej krzemionki po fluorowej

Parametr	Pył cementowy <i>Nowiny</i>	Krzemionka odpadowa z produkcji HF
pH zawiesiny wodnej (4% roztwór)	10,2	6,2
gęstość nasypowa, g/dm ³	650	250
gęstość usadowa, g/dm ³	850	380
współczynnik utrzęsienia	1,31	1,52
chłonność wody, g/100g	180	100
chłonność ftalanu dibutyłu, g/100g	85	90
chłonność oleju parafinowego, g/100g	100	140
stopień białości, %	32,1	70,7
powierzchnia właściwa, m ² /g	10,5	42,4

• z grupy tytanianowych związków proadhezyjnych (Firmy Kenrich Petrochemicals):

- tytanian izopropylotriizostearoilu ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$)–Ti($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$)₃ (KR TTS)
- tytanian izopropylotrimetakrylowy ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$)–Ti[OCOC(CH₃)=CH₂]₃ (KR 33 CS).

2.2. Metodyka badań

Oznaczono skład chemiczny próbek odpadowych pyłów cementowych i krzemionek. Powierzchnię właściwą badanych próbek oznaczono metodą chromatograficzną (Paryjczak 1975). Adsorbowaną ilość azotu ze względu na większą jego symetryczność obliczano z piku desorpcyjnego, natomiast ich gęstość nasypową i usadową oznaczono za pomocą wolumetru elektromagnetycznego WE-5. Dla pełniejszej charakterystyki badanych napełniaczy oznaczano chłonności wody, ftalanu dibutyłu oraz oleju parafinowego, gęstość właściwą oraz stopień białości. Modyfikację powierzchni pyłów cementowych i krzemionek prowadzono w mieszarce własnej konstrukcji (Domka 1982) i według własnej metodyki (Krysztafkiewicz 1983). Do modyfikacji przygotowano roztwory tytanianowych związków proadhezyjnych oraz UniSilanu 41 w tetrachlorku węgla, a roztwory pozostałych silanowych związków proadhezyjnych w mieszaninie woda–metanol (4:1). Sporządzono roztwory zawierające 0,5–3,0 cz. wag. tych związków w odpowiednich rozpuszczalnikach w przeliczeniu na 100 cz. wag. modyfikowanej krzemionki lub pyłu cementowego. Ilość roztworów związków modyfikujących była zawsze tak dobrana, aby w mieszarce następowało wyłącznie równomierne zwilżanie powierzchni pyłu cementowego lub krzemionki. Po cyklu mieszania rozpuszczalnik usuwano przez odparowanie, a zmodyfikowane próbki napełniaczy suszono w temperaturze ok. 110 °C w suszarce.

Tabela 3. Skład mieszanek gumowych opartych na układzie odpadowy pył cementowy – kauczuk Ker 1500

Składnik mieszanki	Mieszanka [cz. wag.]		
	A	B	C
Kauczuk butadienowo-styrenowy Ker 1500	100	100	100
Stearyna	1	1	1
Tlenek cynku (aktywator)	–	1	2
Przyśpieszacz M	2	2	2
Napełniacz (odpadowy pył cementowy)	100	100	100
Siarka	2	2	2

Ocenę stopnia modyfikacji powierzchni pyłów cementowych i odpadowej krzemionki dokonywano na podstawie określenia stopnia hydrofobizacji. W tym celu oznaczano ciepło zwilżania ich powierzchni wodą (H_i^w) i benzenem (H_i^B) metodą kalorymetryczną (Zielenkiewicz 1966). Stopień hydrofobizacji obliczano ze wzoru:

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

gdzie:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni pyłu cementowego modyfikowanego,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni pyłu cementowego niemodyfikowanego.

W dalszym etapie preparowano mieszanki na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 z odpadowym pyłem cementowym. Skład mieszanki podano w tabeli 3.

Pyły cementowe wprowadzano również do mieszanek gumowych zastępując nimi częściowo średnioaktywny napełniacz – krzemionkę odpadową. Skład tych mieszanek był następujący: Ker 1500, 100 cz. wag.; stearyna, 2 cz. wag.; odpadowy pył cementowy, 0–50 cz. wag.; krzemionka odpadowa pofluorowa, 0–50 cz. wag.; tlenek cynku, 5 cz. wag.; przyśpieszacz D, 2,2 cz. wag.; przyśpieszacz DM, 1,4 cz. wag.; siarka, 2 cz. wag. Wulkanizację mieszanek prowadzono w temperaturze 143 °C. Warunki wulkanizacji ustalano na drodze doświadczalnej za pomocą reometru oscylacyjnego. Otrzymane wulkanizaty poddawano testom wytrzymałościowym.

2.3. Omówienie wyników

Pył cementowy i krzemionka po fluorowa charakteryzują się mało rozwiniętą powierzchnią zewnętrzną, co pozwala zaklasyfikować je do napełniaczy małoaktywnych (ewentualnie krzemionkę do średnioaktywnych). Pyły cementowe odznaczają się małym stopniem białości (nieco powyżej 30%). Gęstość nasypowa pyłu cementowego jest duża – ponad 600 g/dm³. Wysokie wartości gęstości nasypowej pyłu są następstwem dość dużych rozmiarów cząstek (średnica waha się od 100–500 nm). Również niskie są wartości chłonności wody, ftalanu dibutyłu i oleju parafinowego.

Dla zwiększenia aktywności i powinowactwa chemicznego do kauczuku konieczna okazała się modyfikacja powierzchni odpadowych pyłów cementowych. W tym celu użyto związki proadhezyjne z grupy „silane coupling agents” i „titana-te coupling agents”. Metoda pomiaru ciepła zwilżania powierzchni pyłów cementowych wodą lub benzenem w kalorymtrze różnicowym pozwala ocenić wydajność modyfikacji ich powierzchni – zwiększenie lub zmniejszenie odpowiednio hydrofilowości lub hydrofobowości. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań nad ciepłem zwilżania wodą i benzenem powierzchni niemodyfikowanych i modyfikowanych odpadowych pyłów cementowych.

Ciepło zwilżania wodą H_i^w pyłów cementowych traktowanych merkaptosilanami, metakryloksysilanem oraz obydwoma tytanianami, zmniejsza się nieznacznie, ale proporcjonalnie ze wzrostem ilości dodawanych związków proadhezyjnych. Podczas modyfikacji powierzchni pyłu cementowego aminosilanem obserwuje się minimalny wzrost H_i^w w zależności od ilości silanu. Natomiast ciepło zwilżania powierzchni badanych pyłów benzenem (H_i^b) po modyfikacji wszystkimi typami związków proadhezyjnych odpowiednio wzrasta w zależności od ilości tych związków. Obserwowany wzrost ciepła zwilżania benzenem powierzchni pyłów cementowych po modyfikacji świadczy o hydrofobizacji ich powierzchni. Badania wykazały, że powierzchnia pyłów cementowych tylko w małym stopniu ulega oddziaływaniu z silanowymi związkami proadhezyjnymi. Najwyższy stopień hydrofobizacji osiągnięto dla pyłów cementowych modyfikowanych tytanianami KR TTS i KR 33 CS. Wyliczone stopnie hydrofobizacji informują o postępie modyfikacji. Ze względu na słabe oddziaływanie silanowych związków proadhezyjnych z powierzchnią pyłów cementowych, mieszano je z krzemionką, która z kolei łatwo modyfikuje się tymi substancjami. Przy wyborze krzemionki odpadowej po fluorowej wzięto pod uwagę jej stopień dyspersji, zbliżony do pyłu cementowego, co gwarantowało dobre wymieszanie tych dwóch napełniaczy. Nie zauważono żadnych anomalii podczas wprowadzania odpadowego pyłu cementowego oraz krzemionki po fluorowej do stosowanych kauczuków podczas mieszania na walcarkach.

Wyniki badań wytrzymałościowych mieszanek (sporządzonych zgodnie z tab. 3) napełnionych pyłem cementowym niemodyfikowanym i modyfikowanym róż-

Tabela 4. Ciepła zwilżania wodą (H_i^W) i benzenem (H_i^B) powierzchni odpadowych pyłów cementowych niemodyfikowanych i modyfikowanych silanowymi i tytanianowymi związkami proadhezyjnymi

Typ związku proadhezyjnego	Ilość cz. wag.	H_i^W J/g	H_i^B J/g	h_i^W J/m ²	h_i^B J/m ²	Stopień hydrofobizacji N, %
Odpadowy pył cementowy niemodyfikowany	–	23,5	8,1	2,24	0,77	–
Merkaptosilan (silan 1)	1	21,8	8,7	2,08	0,83	6,90
	2	20,5	9,4	1,95	0,90	13,83
	3	19,0	10,5	1,81	1,00	22,86
Merkaptosilan (silan 2)	2	20,2	9,2	1,92	0,88	11,96
Aminosilan (UniSilan 13)	1	23,7	8,4	2,26	0,80	3,57
	2	24,0	9,0	2,29	0,86	10,00
	3	24,2	9,5	2,30	0,90	14,74
Metakryloksysilan (UniSilan 511)	1	21,4	9,0	2,04	0,86	10,00
	2	19,7	9,9	1,88	0,94	18,19
	3	18,6	11,4	1,77	1,09	28,95
Tytanian (KR TTS)	1	20,2	10,0	1,92	0,95	19,00
	2	18,4	11,8	1,75	1,13	31,36
	3	16,5	14,3	1,57	1,36	43,35
Tytanian (KR 33 CS)	2	18,5	12,0	1,76	1,15	32,50

nymi związkami proadhezyjnymi przedstawiono w tabeli 5 (przykładowo dla Silanu 1 i UniSilanu 41) oraz na rysunku 1a-g.

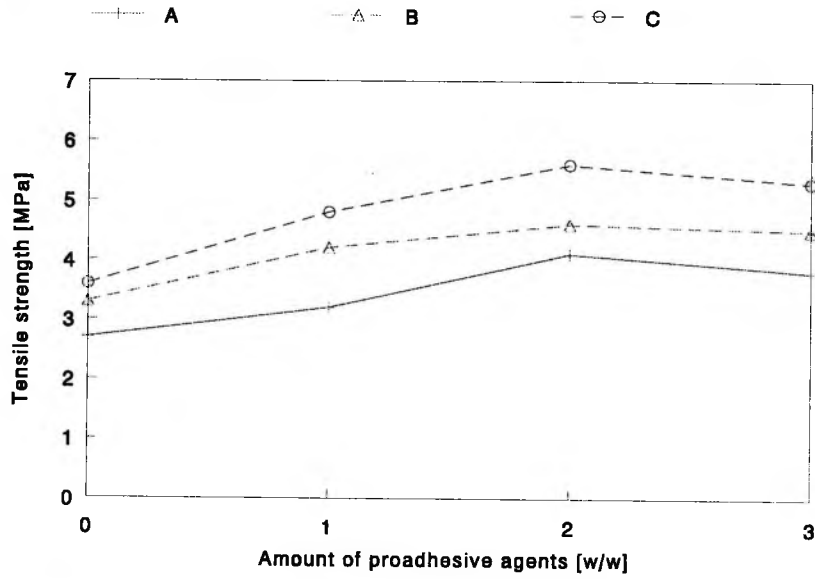
Stwierdzono wyraźny wpływ związków proadhezyjnych użytych do modyfikacji pyłu cementowego na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów. Decydującą rolę odgrywa tu hydrofobizacja powierzchni oraz wzrost powinowactwa chemicznego napelniacza do polimeru. Oddziaływanie związków proadhezyjnych jest jednak różnicowane. Najsilniejszy wpływ mają UniSilan 41 – tetrasiarcezek bis(trietoksylo)sililo)propylowy oraz oba użyte tytanianowe związki proadhezyjne. Silan polisulfidowy (UniSilan 41) reaguje chemicznie z grupami silanolowymi powierzchni pyłu cementowego (dzięki obecności krzemionki) poprzez reaktywne grupy trietoksylo tworząc stabilne wiązanie siloksanowe. Efekt ten można osią-

Tabela 5. Własności fizykomechaniczne wulkanizatów napelnionych pyłem cementowym niemodyfikowanym i modyfikowanym związkami proadhezyjnymi na bazie kauczuku Ker 1500

Wersja mieszanki	Ilość związku proadhezyjnego (cz. wag.)	Wytrzymałość na rozciąganie R_r (MPa)	Wydłużenie względne E_r (%)	Wydłużenie trwałe E_t (%)	Twardość H (°Sh)
Silan 1					
A	0	2,7	680	40	60
	1	3,2	720	44	61
	2	4,1	760	36	63
	3	3,8	520	32	63
B	0	3,3	580	24	64
	1	4,2	600	24	65
	2	4,6	540	28	66
	3	4,5	540	28	66
C	0	3,6	550	28	65
	1	4,8	600	28	65
	2	4,6	560	28	65
	3	5,3	420	28	65
UniSilan 41					
A	0	2,7	680	40	60
	1	4,1	700	36	62
	2	5,4	720	32	63
	3	5,6	680	30	63
C	0	3,6	550	28	65
	1	5,7	580	26	65
	2	6,5	600	26	66
	3	6,8	540	28	65

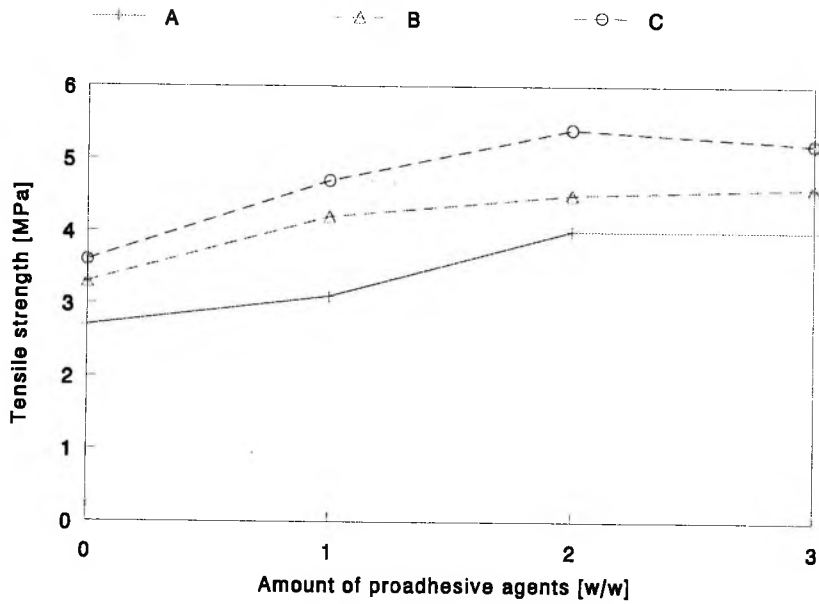
a

Silan 1

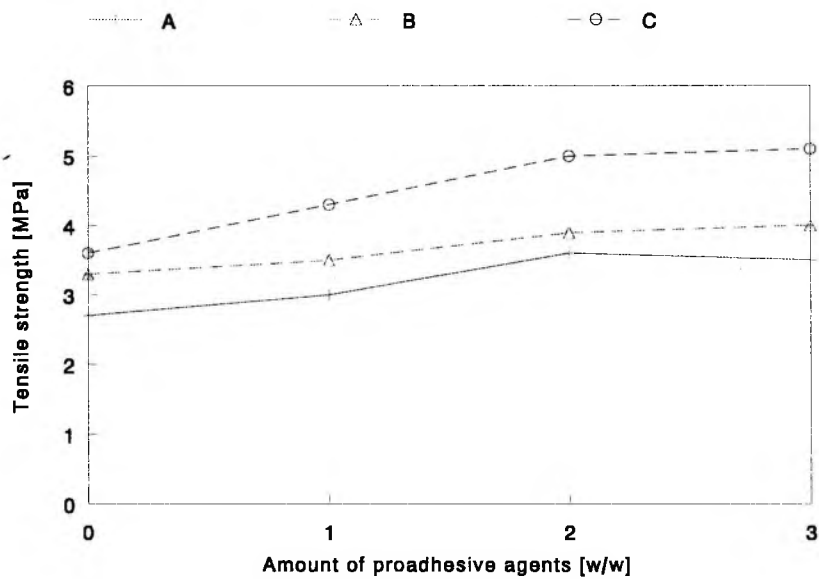


b

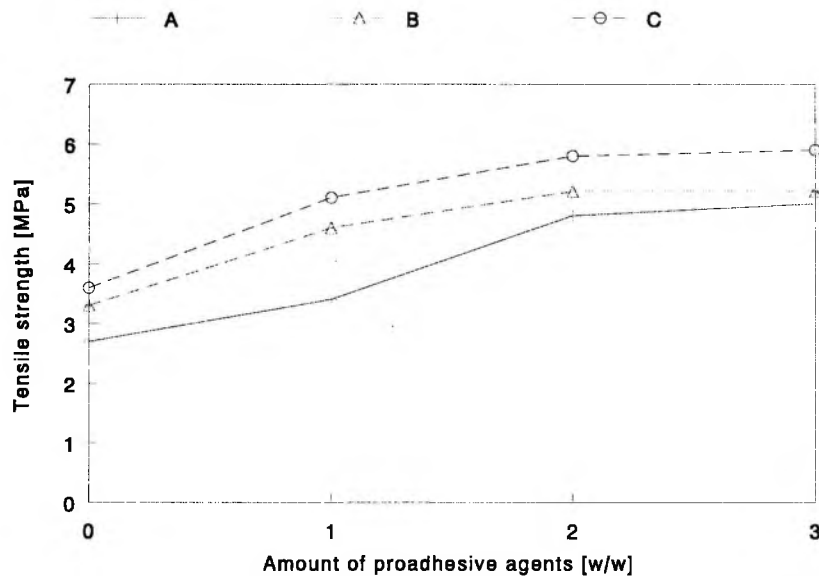
Silan 2



c UniSilan 13

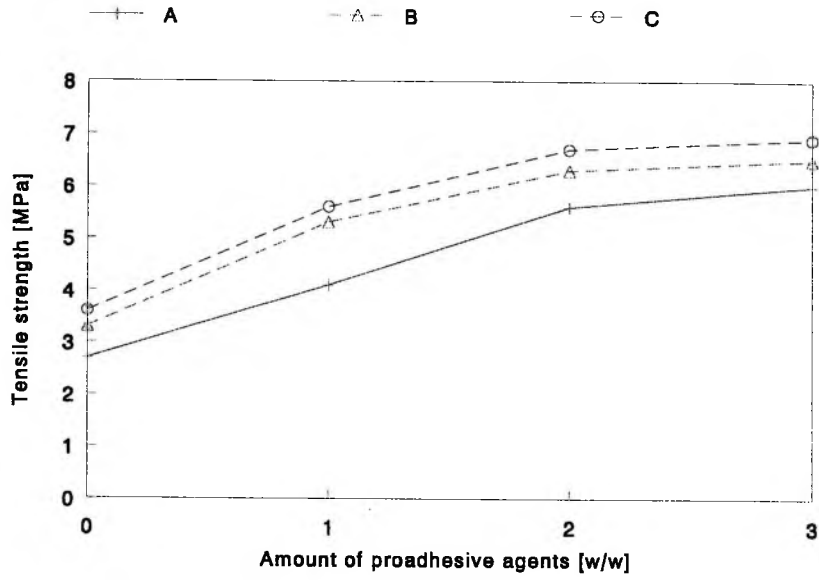


d UniSilan 511



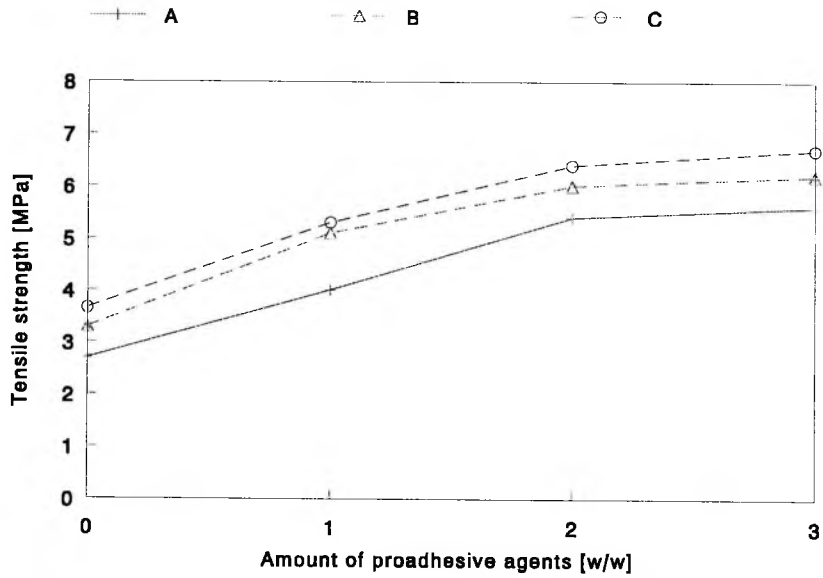
e

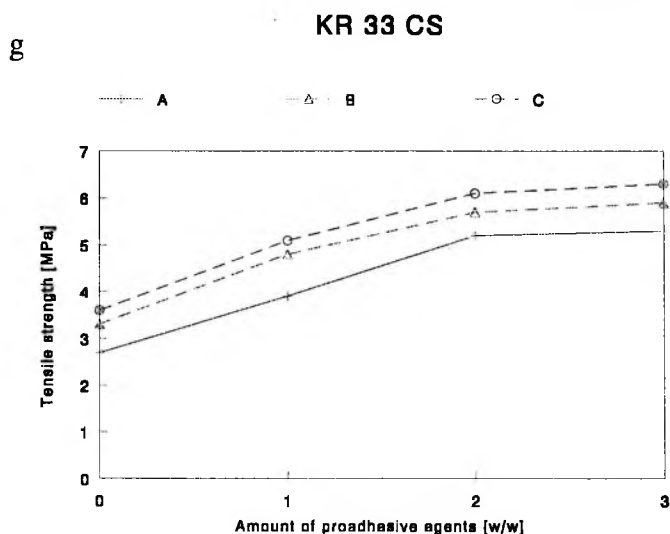
UniSilan 41



f

KR TTS





Rys. 1a-g. Wpływ ilości związków proadhezyjnych użytych do modyfikacji powierzchni pyłu cementowego na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów Ker 1500

gnąć jednak tylko w przypadku dodatku UniSilanu 41 bezpośrednio do mieszanki w trakcie jej przygotowywania. Nie udało się natomiast osiągnąć tego efektu podczas bezpośredniej modyfikacji pyłu cementowego z roztworu tetrachlorku węgla. Wszystkie inne związki proadhezyjne oddziałują z powierzchnią pyłu cementowego bezpośrednio w trakcie modyfikacji, czego dowodem jest wzrost hydrofobizacji jego powierzchni (tab. 4) Podczas wulkanizacji kauczuku butadienowo-styrenowego siarką i napełnianego pyłem cementowym modyfikowanym UniSilanem 41 następuje wiązanie napełniacza z matrycą gumową zgodnie ze schematem:

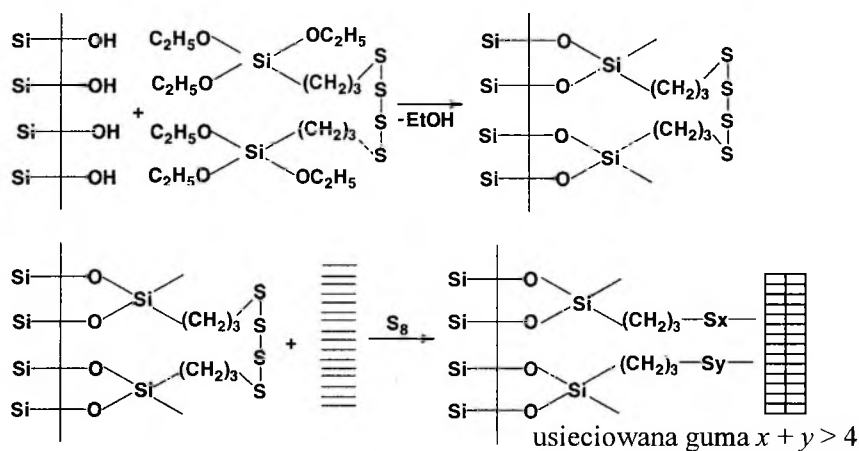


Tabela 6. Wskaźniki fizyko-mechaniczne wulkanizatów gumowych na bazie Ker 1500 napełnionych niemodyfikowanym pyłem cementowym i krzemionką po fluorową (czas wulkanizacji, 30 min; temp. 143 °C)

Wskaźnik	Zawartość pyłu cementowego, cz. wag.					
	0	10	20	30	40	50
	Zawartość krzemionki odpadowej, cz. wag.					
	50	40	30	20	10	0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	7,6	7,0	6,6	5,9	5,4	4,8
Wydłużenie względne, %	310	330	400	400	520	540
Wydłużenie trwałe, %	10	12	12	18	24	26
Moduł M-300, MPa	4,8	4,5	3,6	3,4	2,9	2,3

W tabeli 6 podano wskaźniki fizyko-mechaniczne wulkanizatów gumowych Ker 1500 z różną zawartością pyłu cementowego i krzemionki odpadowej.

Układ zawierający ok. 20% pyłu cementowego i 30% odpadowej krzemionki odznacza się wytrzymałością na rozciąganie ok. 6,6 MPa, co pozwala zaliczyć pył cementowy i krzemionkę po fluorową do napełniaczy średnioaktywnych.

2.4. Podsumowanie

1. Modyfikacja powierzchni odpadowych pyłów cementowych zapewnia wzrost ich aktywności. Zastosowanie zwłaszcza tytanianowych związków proadhezyjnych prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego do polimeru, a przede wszystkim do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy.

2. W przypadku napełniania kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 odpadowymi pyłami cementowymi najwyższe wzmocnienia uzyskano po zastosowaniu do ich modyfikacji:

- tetrasiaczku bis(trietoksylo)propylowego
- tytanianu izopropylotriizostearoilu
- tytanianu izopropylotrimetakrylowego.

3. Ustalono optymalne ilości związków proadhezyjnych niezbędnych do modyfikacji powierzchni pyłów cementowych, przy których uzyskuje się optimum wzmocnienia wulkanizatów.

LITERATURA

- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZA., MARCINIEC B., GULIŃSKI J., URBANIAK W. (1994), *Napełniacze krzemionkowe i krzemianowe modyfikowane krajowymi silanowymi związkami proadhezyjnymi*, Przemysł Chemiczny, (w druku).

- KRÓLIKOWSKI W. (1973), *Fizykochemiczne zagadnienia powierzchni rozdziału włókien i polimerów w tworzywach wzmocnionych*, Polimery, 18, s. 442.
- KRYSZTAFKIEWICZA., DOMKA L., MARCINIEC B. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115 671.
- KRYSZTAFKIEWICZA., MAIK M. (1984), *Waste cement dusts as fillers for rubber compounds*, Cement Concrete Research, 14, s. 776.
- KRYSZTAFKIEWICZA. (1989), *Czynniki wiążące w układzie napelniacz-polimer*, Chemia Stosowana, 33, s. 61.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B., MAIK M. (1993), *Utylizacja krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, s. 163.
- MITTAL K.L. (1992), *Silanes and other coupling agents*, Utrecht, Wyd. VSP, Holandia.
- PARYJCZAK T. (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.
- ZIELENKIEWICZ W., KUREK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania powierzchni proszkowych*, Przemysł Chemiczny, 45, s. 247.

Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1995), Modified waste cement dust-fillers for rubber mixtures, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 169–181 (Polish text)

A procedure for utilization of waste cement dust is presented. Hydrophobic cement dust has been produced. For this purpose the surface of the dust was modified with silane and titanate coupling agents and the physicochemical properties of the modified waste cement dust were determined. The effect of the type of the modifier used and its amount on the strength of Ker 1500 butadiene-styrene rubber vulcanizates was investigated.

Dariusz GRUSZCZYŃSKI*, Piotr WODZIŃSKI*

WILGOTNOŚĆ I TARCIE W MATERIAŁACH ZIARNISTYCH A PROCES PRZESIEWANIA

Celem niniejszej pracy jest wprowadzenie współczynnika tarcia (uogólnionego) jako wielkości mającej istotny wpływ na proces przesiewania materiałów ziarnistych. Opracowana przez autorów niniejszej pracy tzw. iteracyjna metoda wyznaczania powierzchni sit, która prowadzi do oszacowania wielkości sita dla danej sprawności (skuteczności procesu) i dla danej wydajności przepustowej maszyny, stanie się podstawą do uwzględnienia wpływu wilgoci w procesie przesiewania. Wprowadzono oś liczbową na której zaznaczono (w zależności od zmiennej wilgotności materiału ziarnistego) granice różnych rodzajów przesiewania: przesiewanie suche, przesiewanie mokre i odwadnianie. Metodą badania pojemności wodnej modelowych materiałów ziarnistych określono granice (obszar graniczny) pomiędzy odwadnianiem a przesiewaniem mokrym.

Zastosowanie badania ścinania materiałów ziarnistych pozwoliło na określenie współczynników tarcia wewnętrznego (utożsamianych z uogólnionym współczynnikiem tarcia) oraz uwzględnienie wilgotności w materiale ziarnistym, w odniesieniu do procesu przesiewania. Niniejsza praca jest fragmentem większej całości dotyczącej przesiewania wilgotnych, modelowych materiałów ziarnistych.

1. WSTĘP

Materiały uziarnione – to materiały jakimi zajmują się: inżynieria procesowa, przeróbka kopalín stałych, technologia surowców mineralnych. Dotyczy to zarówno wszelkich materiałów wsadowych, stanowiących nadawy procesów technologicznych, jak i powstałych z nich w toku przeróbki produktów pośrednich i końcowych. Najbardziej charakterystyczną cechą takich materiałów, umożliwiającą rozróżnienie ziaren pomiędzy sobą, jest wielkość ziaren. Jest ona jednocześnie ważną cechą technologiczną, decydującą we wszystkich praktycznie przypadkach o możliwościach i zakresie zastosowania lub wyborze sposobu dalszej przeróbki materiału. Stąd wynika istotna rola procesu klasyfikacji ziarnowej (granulometrycznej). Jest to proces rozdziału mieszanin ziarnistych na frakcje, różniące się od siebie wielkościami ziaren. Proces ten bywa prowadzony w urządzeniach powietrznych, hydraulicznych, mechanicznych lub kombinowanych. Najbardziej rozpo-

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Aparatury Procesowej, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

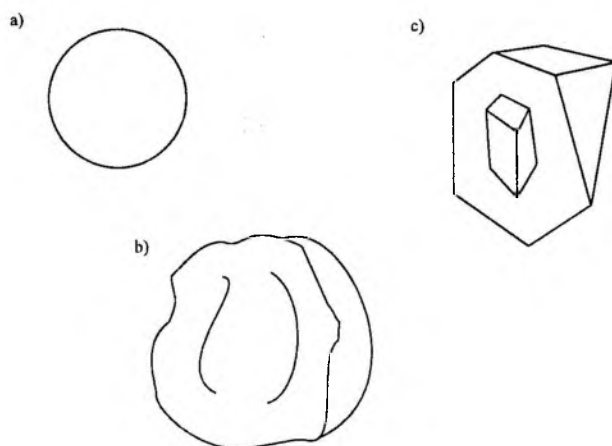
wszechniona jest klasyfikacja mechaniczna, czyli przesiewanie. Przesiewaniem, zwanym inaczej segregacją sitową, nazywamy rozdział mieszaniny ziarnowej na sicie na zbiory ziaren o założonych granicach wielkości. Mimo istotnego znaczenia procesu przesiewania oraz licznych prac na ten temat, brak jest nadal całościowego ujęcia procesu, rozpatrującego jednocześnie znaczenie poszczególnych parametrów w zjawisku segregacji granulometrycznej na sicie. Jest natomiast niewielka liczba prac traktujących o zachowaniu się materiału wilgotnego w procesie przesiewania.

Niniejsza praca dotyczy materiałów ziarnistych sypkich w warstwie, z uwzględnieniem ich wilgotności. W literaturze dotyczącej tematu znane są jedynie nieliczne prace traktujące o obecności warstwy ziarnistej na sicie przesiewacza. Zdecydowana większość autorów zajmuje się modelem przesiewania opisującym pojedyncze ziarno, poruszające się po sicie. Celem pracy jest wyznaczenie wartości współczynnika statycznego i dynamicznego wilgotności krytycznej dla trzech podstawowych (zaproponowanych) materiałów modelowych. Doświadczalne wielkości wyznaczone w tej pracy mogą być pomocne przy projektowaniu przesiewaczy, co w pewnym stopniu zmierza do dokładniejszego poznania zjawiska przesiewania na mokro i wykorzystania tego faktu przez konstruktorów maszyn przesiewających.

2. KSZTAŁT ZIARNA

Układem badanym nazywamy zestawienie materiał–sito. Ma ono zasadnicze znaczenie w procesie przesiewania, chociaż wielu autorów w ogóle nie uwzględnia wielkości takich, jak typ sita i kształt ziaren przesiewanych. Na podstawie wielu doświadczeń przesiewania na różnych przesiewaczach (przemysłowych i laboratoryjnych) wykonanych przez Andrzejczaka i Wodzińskiego (1994) w Instytucie Inżynierii Procesowej Politechniki Łódzkiej i na przesiewaczach w przemyśle, proponuje się trzy podstawowe grupy kształtów ziaren materiałów sypkich, są to: ziarna kuliste (rys. 1a), ziarna nieregularne (rys. 1b), ziarna ostrokrawędziowe (rys. 1c). Ich kształty pokazano na rys. 1.

Każdy ze spotkanych w praktyce przemysłowej materiałów ziarnistych można „przybliżyć” kształtem ziaren do jednego z wyżej wymienionych materiałów modelowych. Przedstawicielem ziaren okrągłych mogą być ziarna zbóż (roślin), materiały ceramiczne i wiele produktów chemicznych, przesiewanych przed ich wysłaniem do odbiorcy. Ziaren nieregularnych spotykamy najczęściej w przemyśle kruszyw budowlanych i pokrewnych, a ich typowym przedstawicielem jest piasek. Trzeci materiał ziarnisty, składający się z ostrokrawędziowych, nieregularnych ziaren krystalicznych, reprezentowany jest najczęściej przez kopaliny, ale nie tylko. Typowym materiałem o krystalicznych ziarnach jest np. cukier.



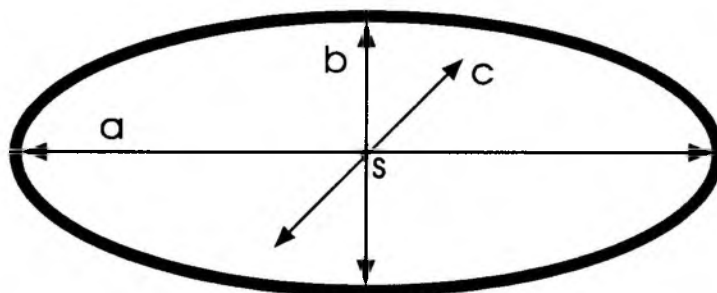
Rys. 1.

3. WŁAŚCIWOŚCI SUCHYCH MATERIAŁÓW ZIARNISTYCH

Materiałom ziarnistym możemy przypisać wiele cech, jednak tylko niektóre z nich mają istotny wpływ na proces przesiewania. Należą do nich: własności geometryczne ziaren i ich rozkłady w danym materiale, gęstość materiału, własności mechaniczne.

Własności geometryczne ziaren, czyli wielkość i kształt, to podstawowe wielkości wpływające w sposób znaczący na przebieg procesu przesiewania. Istotne znaczenie ma wielkość ziaren, oznaczana literą d i definiowana jako liniowa długość boku kwadratowego otworu sita, przez które to ziarno przechodzi.

Wśród wielu możliwości określania wielkości ziarna, dla procesu przesiewania decydująca jest wielkość sitowa ziarna, oznaczana symbolem d_s . Wartość liczbowa wielkości sitowej można związać z układem rozmiarów głównych ziarna. Trzy charakterystyczne dla danego ziarna rozmiary główne to: długość – a , szerokość – c , grubość (wysokość) – b przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2.

Gdyby pomiędzy rozmiarami głównymi pojedynczego ziarna występowały pomijalne różnice, do rozważań nad procesem przesiewania wystarczyłoby uwzględnienie tylko wielkości ziarna. Niestety ziarna zdecydowanej większości surowców mineralnych są anizometryczne czyli wykazują istotne różnice systematyczne między poszczególnymi rozmiarami głównymi. Wywołuje to konieczność uwzględniania również kształtu ziarna, co ilościowo określają współczynniki liczbowe. Dla procesu przesiewania istotne znaczenie ma współczynnik kształtu:

$$W_k = \frac{c}{b}. \quad (1)$$

Współczynnik ten zachowuje znaczną stałość wartości dla poszczególnych materiałów ziarnistych, zarówno naturalnych, jak i sztucznych.

Kulisty czynnik kształtu ziarna. Znanych jest kilka różnych wyrażań matematycznych, które ujmują ilościowo kształt powierzchni zewnętrznej ziaren. W inżynierii procesowej najczęściej stosowany jest czynnik, definiowany jako stosunek powierzchni ziarna do powierzchni kuli o tej samej objętości co ziarno. Na użytek procesów mechanicznych realizowanych z udziałem materiałów ziarnistych proponuje się tzw. kulisty czynnik kształtu ziarna, który jest definiowany jako:

$$\epsilon_K = \frac{b \cdot c}{a^2} \quad (2)$$

gdzie a , b i c są wymiarami głównymi ziarna (rys. 2).

Ten zapis ujmuje wszystkie wielkości podstawowe kształtu ziarna. Powyżej zdefiniowana forma równania przyjmuje nazwę kulistego czynnika kształtu ziarna i jest oznaczana e_K . Do rozważań przyjęto kilka innych definicji czynnika kształtu, lecz kulisty czynnik kształtu ziarna wydaje się najwłaściwszym, mającym największe zastosowanie praktyczne.

Rozpatrywanie ziaren pojedynczych nie jest możliwe, gdyż każdy materiał ziarnisty składa się z bardzo znacznej liczby ziaren. Rozwiązaniem tego problemu są charakterystyki ziarnowe materiału, będące zespołem informacji o rozkładzie wielkości ziaren w tym materiale. Oparte są zawsze na rozważaniu grup ziaren o określonych wielkościach. Zagadnienie to najpełniej jest opracowane w literaturze (Sztaba 1993).

Mimo ogromnej różnorodności materiałów ziarnistych ich własności mechaniczne są podobne, a przy tym różne od cech takich materiałów, jak metale czy tworzywa sztuczne. Odrębność cech wynika głównie z dwu- lub trójfazowej budowy materiałów ziarnistych. Dla wszystkich materiałów ziarnistych cechy mechaniczne są wspólne, a występujące różnice mogą być jedynie ilościowe.

4. ROLA WILGOCI W MATERIALE ZIARNISTYM

Woda znajdująca się pomiędzy ziarnami przesiewanego materiału ma duże znaczenie w procesie przesiewania. Polega ono zwłaszcza na:

– ułatwianiu ruchu ziarn pomiędzy sobą i względem powierzchni sitowej w przypadku występowania wody w takiej ilości, że nie jest ona utrzymywana już przez siły napięcia powierzchniowego i może poruszać się swobodnie, niezależnie od ziarn (tzw. woda grawitacyjna),

– utrudnianiu procesu przesiewania, gdy zawartość wody jest niewielka i występuje ona tylko na powierzchni ziarn, gdzie jest utrzymywana przez siły napięcia powierzchniowego, w szczególności siły kapilarne w przestrzeniach między ziarnami (woda adhezyjna i kapilarna), sprzyjając tworzeniu się agregatów ziarn; takie same zjawiska, lecz o mniejszym nasileniu, powoduje woda higroskopijna; różnica polega na tym, że woda adhezyjna i kapilarna mogą przemieszczać się po powierzchni ziarna w stanie ciekłym – przepływać, a woda higroskopijna może jedynie ulec odparowaniu i skropleniu w innym miejscu powierzchni ziarna, co wynika z odmiennego charakteru przeważających sił utrzymujących cząsteczki wody przy powierzchni ciała stałego.

Występowanie lub brak poszczególnych rodzajów powiązań wody z materiałem przesiewanym zależy od ilości wody w stosunku do fazy stałej i od własności powierzchniowych tej ostatniej. Możliwe układy woda – materiał ziarnisty przedstawiono na rys. 3.

- a) ziarna pozbawione wilgoci – materiał suchy,
- b) woda występująca na powierzchni ziarn – utrzymywana przez siły napięcia powierzchniowego,
- c) woda występująca w przestrzeniach między ziarnami – utrzymywana przez siły kapilarne,
- d) woda adhezyjna i kapilarna – początek tworzenia się konglomeratów ziarn,
- e) woda grawitacyjna – grube warstewki cieczy znacznie zmniejszające siły tarcia i przyczepności.

Występowanie wody w materiale przesiewanym określa ilościowo jego *wilgotność* (pojemność wodna) zawartość masowa wody (wilgoci) w danym materiale zgodnie z BN-72/0520-08 :

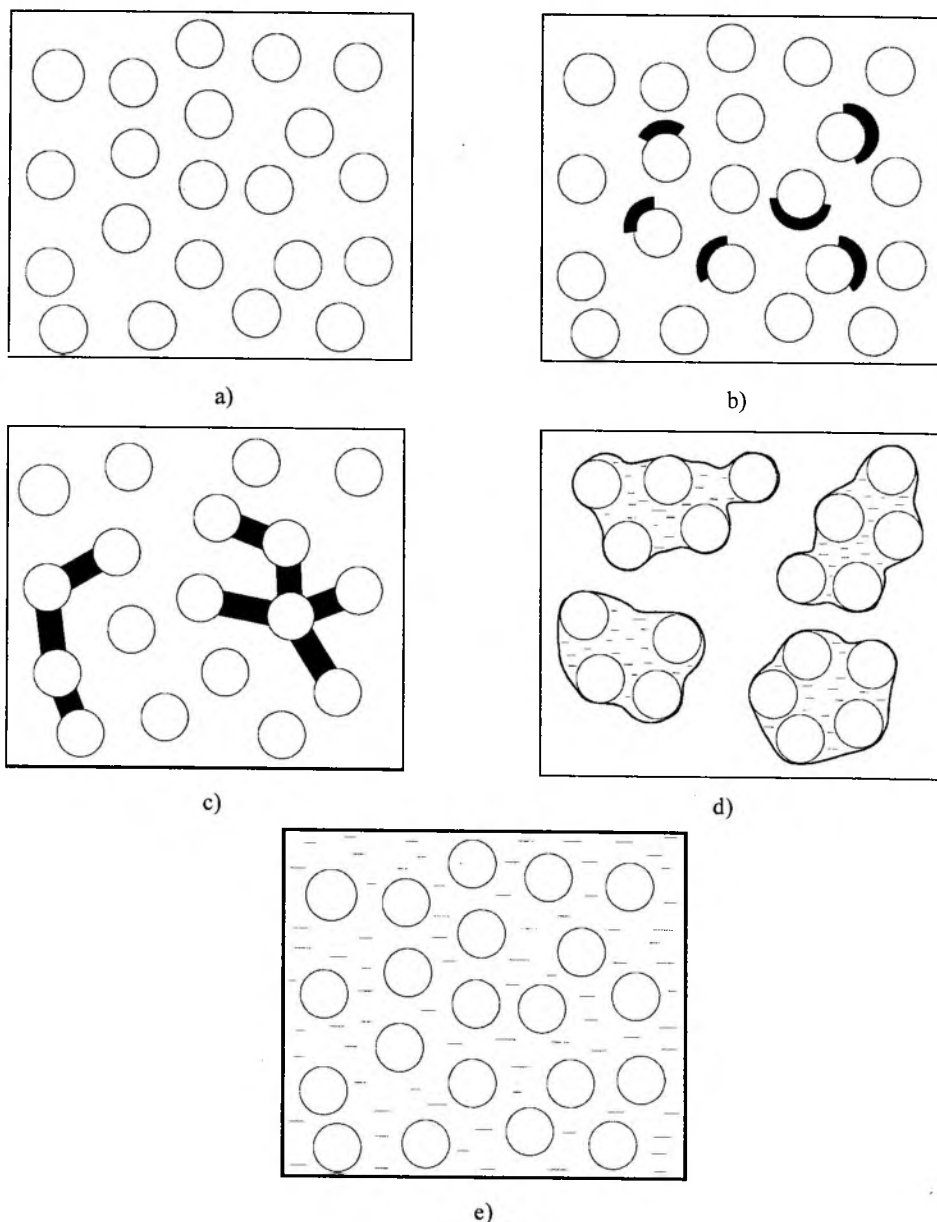
$$W = \frac{q_w}{q_s} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

q_w – masa wody zawartej w badanej próbce materiału, kg,

q_s – masa suchej próbki, kg.

Masę wody q_w określa się najczęściej jako różnicę między masą próbki wilgotnej q i masą tej samej próbki po wysuszeniu do stałej masy w temperaturze od 105



Rys. 3

do $110\text{ }^{\circ}\text{C} - q_s$ lub też przez pomiar objętości wody odparowanej z badanego materiału razem z nierozpuszczalną w wodzie cieczą pomocniczą (ksylen, toluen) w przypadku materiałów łatwo utleniających się przy podgrzaniu (węgiel brunatny, niektóre węgle kamienne). Szczegóły postępowania określają normy. W zależności od rodzajów związku wody z materiałem stałym, utrzymuje się ona w nim bardziej lub mniej trwale. Na tej podstawie wyróżnia się następujące rodzaje wilgoci:

– W_p – wilgoć przemijająca – stanowiąca tę część wody, którą materiał traci podczas suszenia na powietrzu, osiągając stan równowagi z wilgotnością atmosferyczną;

– W_h – wilgoć materiału powietrzno-suchego, którą tworzy woda pozostała w materiale po wysuszeniu go na powietrzu i osiągnięciu stanu równowagi z wilgotnością atmosferyczną; wodę tę materiał traci po wysuszeniu go w temperaturze od 105 do 110 °C lub poprzez destylację;

– W_c – wilgoć całkowita, będąca sumą wilgoci przemijającej i wilgoci materiału powietrzno-suchego.

Wilgoć przemijającą tworzy woda zawarta w materiale jako woda grawitacyjna wraz z przeważającą częścią lub całością wody adhezyjnej i kapilarnej. Woda higroskopijna tworzy natomiast wilgoć materiału powietrzno-suchego, stąd poprzednio używano dla niej nazwy wilgoci higroskopijnej – nie była ona całkowicie ścisła, nie uwzględniała bowiem resztkowych zawartości (zależnych od stanu środowiska) wody adhezyjnej i kapilarnej.

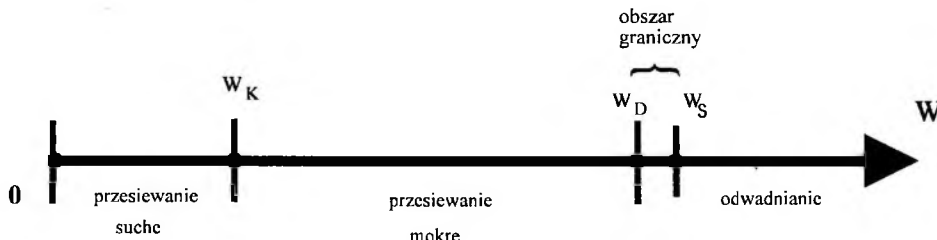
Zależnie od wilgotności materiału W – zawartości w nim wody – wyróżnia się rodzaje przesiewania :

- suche – gdy zawartość wody nie wpływa w znaczącym stopniu na zachowanie się ziarna,

- wilgotne – gdy zawartość wody w istotnym stopniu ogranicza ruch ziarn, zarówno pomiędzy sobą, jak i przez otwory sita przesiewanie wilgotne może częściowo pokrywać się z przesiewaniem mokrym,

- mokre – gdy znaczna zawartość wody grawitacyjnej ułatwia swobodne ruchy ziarn dzięki wytwarzaniu pomiędzy nimi stosunkowo grubych warstewek znacznie zmniejszających siły tarcia i przyczepności, a także dzięki spełnianiu zadania dodatkowego czynnika transportowego, przenoszącego ziarna przez otwory sita.

Granice między rodzajami przesiewania mają charakter płynny i zależą od licznych czynników, których omówienie jest oddzielnym problemem. Przejście między jednym, a drugim rodzajem przesiewania charakteryzuje się przez wartości współczynników krytycznych zawartości wilgoci. Zakresy rodzajów przesiewania zilustrowano na osi liczbowej przedstawionej na rys. 4. Na osi tej przedstawiono dwie wartości współczynników wilgotności krytycznej, są to odpowiednio dynamiczny W_D i statyczny współczynnik wilgotności W_S . Przedstawiona oś licz-



Rys. 4.

bowa zawiera trzy granice, charakterystyczne dla procesu przesiewania: W_K, W_D, W_S . Granica W_K dotyczy oddzielenia przesiewania suchego od mokrego. Oznacza ona, iż w zakresie $0-W_K$ obowiązują, dla danego materiału, znane powszechnie w teorii i praktyce przesiewania zależności. Pomiedzy przesiewaniem mokrym a odwadnianiem jest jednak pewna granica będąca obszarem ($W_D - W_S$). Zakres ten, podobnie jak i granica W_K , wyznaczany doświadczalnie zależy od cech charakteryzujących materiał ziarnisty. Dotychczas wykonane przez autorów badania sugerują istnienie takich właśnie granic pomiędzy różnymi rodzajami przesiewania materiałów suchych i wilgotnych. Materiał w czasie spoczynku lub w czasie transportu (np. na przenośniku taśmowym lub w trakcie transportu mokrego) można scharakteryzować statycznym współczynnikiem wilgotności krytycznej. Po rozpoczęciu procesu przesiewania część zawartej w materiale wody ulegnie oddzieleniu przez sito na skutek drgań przesiewacza. Materiał ulega wtedy bardzo szybkiemu procesowi oddzielenia wody od materiału ziarnistego. Wilgoć pozostała jest określana przez dynamiczny współczynnik wilgotności krytycznej. Współczynnik ten dokładniej opisuje stan wilgotności materiału ziarnistego w trakcie trwania procesu.

5. WSPÓŁCZYNNIKI TARCIA W MATERIAŁACH ZIARNISTYCH

Materiał ziarnisty, jak inne ciała, wykazuje tarcie zarówno w trakcie przesuwania po powierzchni, jak i wewnątrz swojej objętości. Istnieje więc potrzeba zdefiniowania wielkości opisującej te zjawiska dla dowolnych materiałów. Do rozważań należało przyjąć współczynniki charakteryzujące tarcie materiałów ziarnistych. Przyjęto, że tarcie występuje w dwu obszarach. Pierwsze – to tarcie wewnątrz materiału ziarnistego. Drugie – to tarcie materiału ziarnistego o powierzchnię sita. Tarcie wewnątrz masy materiału ziarnistego i po powierzchni sita ma oczywisty wpływ na proces przesiewania. Rozpatrując wpływ tarcia na ten proces należy dokładnie rozpatrzeć wpływ poszczególnych obszarów tarcia na całość procesu. Oczywiście wielkością opisującą całość tych zjawisk będzie współczynnik tarcia uogólnionego materiału ziarnistego:

$$\mu_0 = \mu_0(W, \varepsilon_K) \quad (5)$$

Mając tak zdefiniowaną postać współczynnika tarcia uogólnionego można wyznaczyć go poprzez badanie materiału metodą ścinania bezpośredniego.

Do dyskusji należało przyjąć następujące możliwe postaci współczynnika tarcia:

- μ_{ws} – wewnętrzny statyczny współczynnik tarcia,
- μ_{wk} – wewnętrzny kinematyczny współczynnik tarcia,
- μ_{zs} – zewnętrzny statyczny współczynnik tarcia,
- μ_{zk} – zewnętrzny kinematyczny współczynnik tarcia.

Zaproponowano ponadto postać ogólną współczynnika tarcia uogólnionego :

$$\mu_o = f(\mu_{ws}, \mu_{wk}, \mu_{zs}, \mu_{zk}) \quad (6)$$

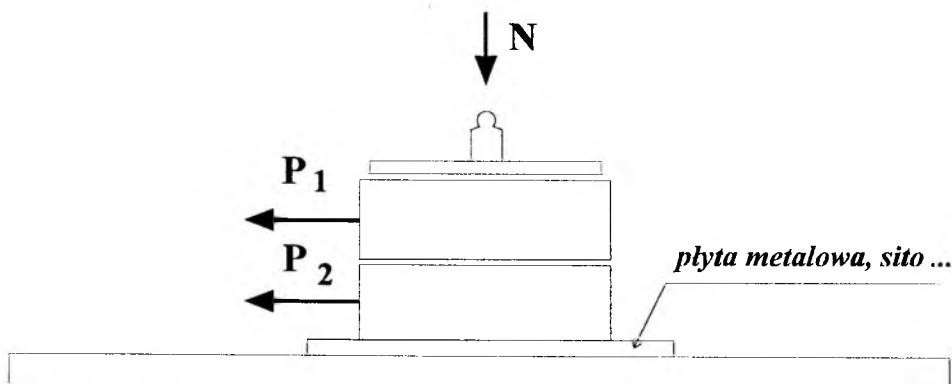
Ze względu na to, że można znaleźć zależności pomiędzy wartościami współczynników tarcia wewnętrznego statycznym i kinematycznym (7) i analogicznie między wartościami współczynników tarcia zewnętrznymi (8) należy brać pod uwagę tylko wartości statyczne tych współczynników.

$$\mu_o = f(\mu_{wk}) \quad (7)$$

$$\mu_o = f(\mu_{zk}) \quad (8)$$

Ze względu na fakt, że istnieje prosta metoda wyznaczania współczynnika tarcia wewnętrznego, należy ją zastosować do oznaczania tej wielkości. Metodą tą jest badanie materiału przez ścinanie bezpośrednie. Dokładny opis tej metody zawarty jest w PN-88/B-04481. Ideę pomiarów przedstawiono na rys. 5. Wartości siły P_1 dotyczą ścinania w płaszczyźnie materiału, a więc wewnętrznego współczynnika tarcia statycznego. Siła P_2 dotyczy natomiast wartości zewnętrznego współczynnika tarcia. Opracowanie natomiast metody wyznaczania wartości współczynnika tarcia zewnętrznego można przeprowadzić tą samą metodą instalując w dolnej celce klocek pokryty siatką o odpowiednich wielkościach oczek.

Jak się w trakcie badań wstępnych okazało, wartości współczynników statycznych wewnętrznego i zewnętrznego (o sito) są liczbowo bardzo zbliżone do siebie. Związane to jest z zapełnianiem otworów sita przez ziarna, przez co tworzy się warstwa podobna do warstwy materiału ziarnistego. W związku z tym, aby nie komplikować wyznaczania tych wielkości przyjęto, że reprezentatywny dla danego materiału jest współczynnik tarcia wewnętrznego statyczny:



Rys. 5

$$\mu_o = a \cdot \mu_{wk} \quad (9)$$

a – współczynnik uogólniający

Pomiary sił ścinających należy dokonywać bez prekondensacji materiału pod najmniejszym z możliwych dla danego materiału obciążeń. Takie warunki są zalecane ze względu na fakt, że wysyp materiału z warstwy przysitowej następuje wówczas, gdy na materiał nie działają żadne siły poza grawitacyjnymi.

Oprócz badania sił ścinających w samym materiale, należało przebadać wartości sił ścinających w przypadku przesuwu materiału ziarnistego po sicie.

Wcześniejsze prace prowadzone w Katedrze Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej wykazały, że głównym źródłem oporów procesu przesiewania jest sama warstwa ziarnista, a nie sito. Badanie wartości sił ścinających po powierzchni sita ma więc jedynie charakter porównawczy. Ze względu na to, że są to liczbowo wartości zbliżone do wartości sił przy ścinaniu materiału można przyjąć, że te drugie mogą z dobrą dokładnością opisywać dany materiał.

6. BADANIA I ICH WYNIKI

Pierwsze były badania pojemności wodnej materiałów ziarnistych. Badano trzy charakterystyczne materiały ziarniste :

- ziarna kuliste (mieszanki kul agalitu),
- ziarna nieregularne (piasek),
- ziarna ostrokrawędziowe (kruszywo marmurowe).

Wykonano badania zawartości wilgoci (masa wilgoci do masy suchego materiału ziarnistego) w klasie dolnej i w górnej. Klasy górną i dolną dla trzech modelowych materiałów określono następująco: agalit i kruszywo – klasa dolna o wymiarze poniżej 1 milimetr, piasek – klasa dolna poniżej 0,4 milimetra.

Średnice zastępcze badanych materiałów zmieniały się w granicach :

- ziarna kuliste $0 \leq d_z \leq 3,0$ mm,
- ziarna nieregularne $0 \leq d_z \leq 20$ mm,
- ziarna ostrokrawędziowe $0 \leq d_z \leq 6$ mm.

Badanie pojemności wodnej materiałów ziarnistych metodą statyczną przeprowadzono wg BN-72/0520-08. Zastosowano metodę lejków Büchnera. Przygotowaną próbkę materiału umieszczono w 3 zlewkach o pojemności około 1 dm³, a następnie zalano wodą destylowaną (o temperaturze pokojowej) i wymieszano bagietką w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Dla uzyskania maksymalnego nasycenia wodą badanego materiału, odstawiono zlewki na około 30 min. Ten stosunkowo długi czas kontaktu pomiędzy fazą wodną a powierzchnią materiału ziarnistego ma na celu uzyskanie pełnej wilgotności badanego materiału. Pojęcie to oznacza proces występowania wody nie tylko na powierzchni ziaren, gdzie jest

utrzymywana przez siły napięcia powierzchniowego, ale także przenikanie wody w kanaliki między ziarnami, co jest powodowane występowaniem sił kapilarnych.

W czasie kontaktu międzyfazowego zachodzi także proces odgazowania, który polega na zastąpieniu miejsca w przestrzeniach między ziarnami dotychczas zajmowanego przez gaz (w naszym przypadku jest nim powietrze) przez wodę. Wszystkie te mechanizmy powodują łączenie się pojedynczych cząstek w większe skupiska i aglomeraty, co w sposób znaczący wpływa na zmianę własności fizycznych w odniesieniu do materiału pierwotnego. Następnie zawartość naczyń przeniesiono ilościowo do 3 lejków Büchnera, których dno zostało przykryte nawilgoconym krążkiem bibuły do sączenia. W celu uniknięcia odparowania wody z powierzchni materiału ziarnistego lejki przykryto wilgotną bibułą. Ociekającą wodę zbierano do podstawionych kolb Erlenmayera. Odciekanie wody uważano za zakończone, gdy przez dwie minuty nie odsączyła się więcej niż jedna kropla (odciekanie trwało około 2 godzin). Po zakończeniu odciekania, zawartość badanego, maksymalnie nasyconego materiału przeniesiono z lejka do uprzednio zważonej parowniczkii (z dokładnością do 0,1 g). Następnie zważono parowniczkę wypełnioną wilgotnym materiałem i umieszczono w suszarce komorowej. Materiał suszono w temperaturze 105 ± 2 °C przez czas 20–30 min, zależnie od materiału, do uzyskania stałej masy. Po wyjęciu z suszarki, parowniczkii wraz z suchym materiałem badanym zważono z dokładnością 0,1 g. Za wynik przyjęto średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń.

Badanie pojemności wodnej materiałów ziarnistych metodą dynamiczną wykonano przy użyciu wstrząsarkei laboratoryjnej.

Przygotowanie próbki materiału do wyznaczenia dynamicznego współczynnika wilgoci odbywało się w taki sposób, jak dla współczynnika statycznego. Po uzyskaniu maksymalnego nasycenia badanego materiału wodą, podzielono go na trzy próbki, a następnie każdą z nich kolejno przenoszono na sito. Wielkość otworów sita dobrano w taki sposób, aby nie następowało odsiewanie się materiału ziarnistego. Pod sitem umieszczono podstawkę, w celu zbierania odciekającej wody. Tak przygotowane sito przenoszono na wstrząsarkei i poddawano procesowi odciekania wody, mierząc czas stoperem (5 min). Po zakończeniu odciekania wody, zawartość badanego materiału przenoszono z powierzchni sita do parowniczkii. Dalszy ciąg badania przeprowadzano w sposób analogiczny do badania zawartości wilgoci metodą statyczną.

Wyniki tych badań zestawiono w tab. 1 oraz zilustrowano na rys. 6 i 7, dla każdego materiału podano procentowe zmniejszenie zawartości wilgoci względem statycznego współczynnika wilgotności.

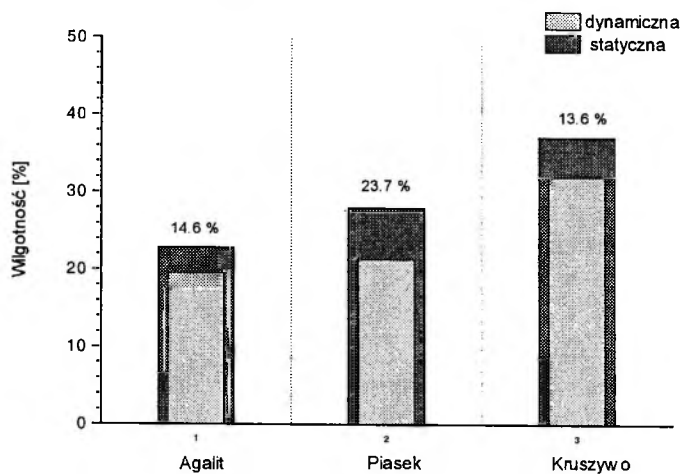
Łatwo zauważyć, że dynamiczna wartość współczynnika wilgoci jest mniejsza od wartości statycznej oraz zależność zawartości wilgoci od wielkości ziarn (składu granulometrycznego).

Wykonano również badania współczynnika tarcia wewnętrznego metodą ściśnięcia bezpośredniego. Metodyka badań współczynnika tarcia (wewnętrznego i ze-

Tabela 1

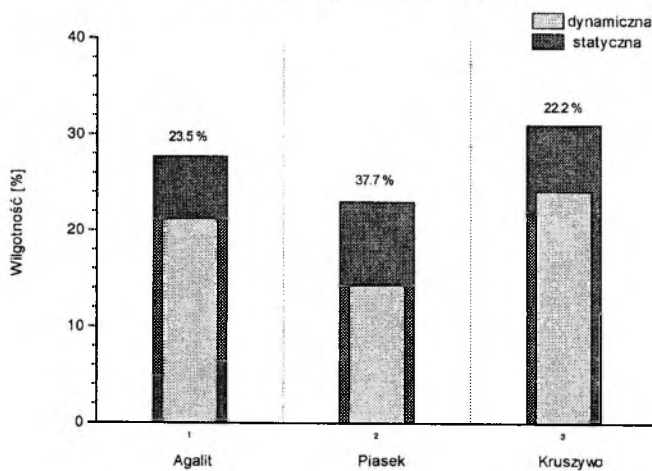
Materiał	W_S , [%]		W_D , [%]	
	K_D	K_G	K_D	K_G
Agalit	22,9	27,7	19,5	21,2
Piasek	28,0	23,0	21,4	14,3
Kruszywo	37,2	31,1	32,1	24,2

Zawartość wilgoci w klasie dolnej



Rys. 6

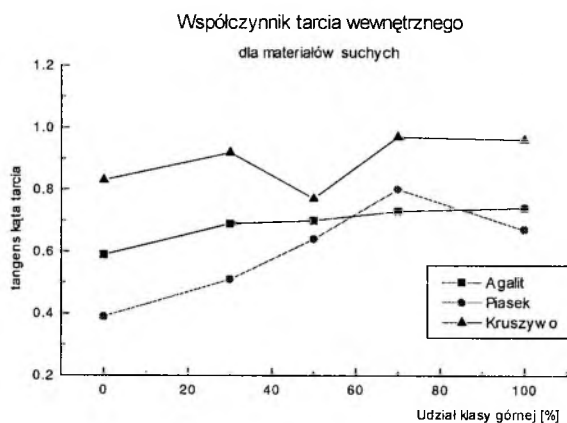
Zawartość wilgoci w klasie górnej



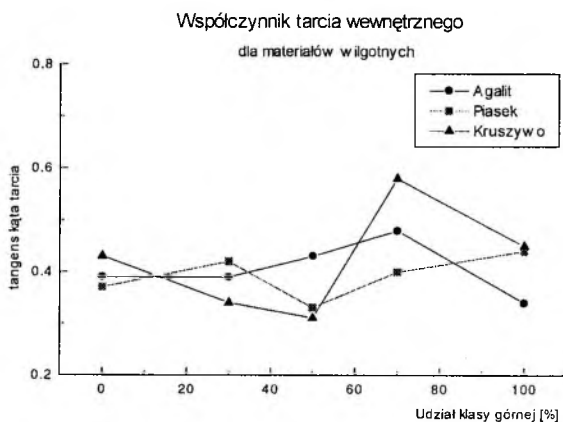
Rys. 7

wnętrznego) została omówiona w p.5. Badania te wykonano dla materiałów suchych oraz materiałów wilgotnych, gdzie zawartość wilgoci była określana przez statyczny współczynnik wilgoci. Określono współczynnik tarcia jako tangens kąta pomiędzy składową pionową i poziomą siłą podczas ścinania materiału ziarnistego. Badania prowadzono dla zmiennych zawartości klasy górnej (0%, 30%, 50%, 70%, 100%) określonej jak wyżej. Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono wyniki tych badań odpowiednio dla materiałów suchych i wilgotnych. Wykresy te zostały sporządzone dla trzech materiałów.

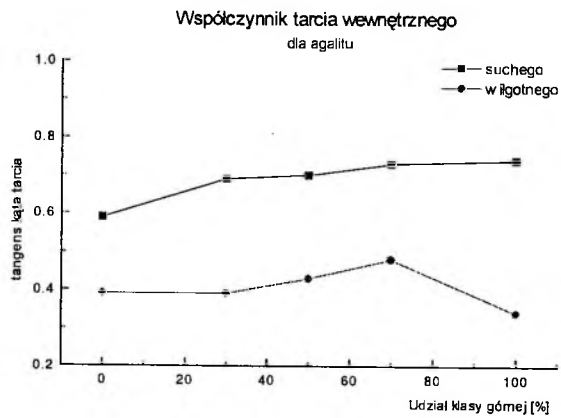
Na wykresach (rys. 10, 11 i 12) zestawiono wartości współczynników tarcia wewnętrznego materiału suchego i wilgotnego dla poszczególnych materiałów. W przypadku materiałów wilgotnych pomiary wykonano w najbardziej skrajnym punkcie nasycenia materiału wilgocią, tj. dla statycznego współczynnika wilgoci. Badania w pozostałym obszarze osi są w trakcie.



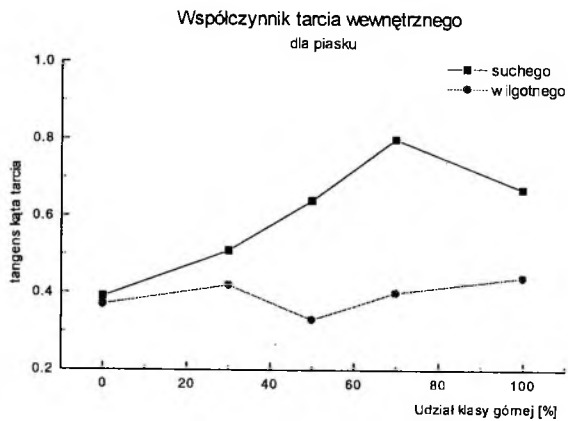
Rys. 8



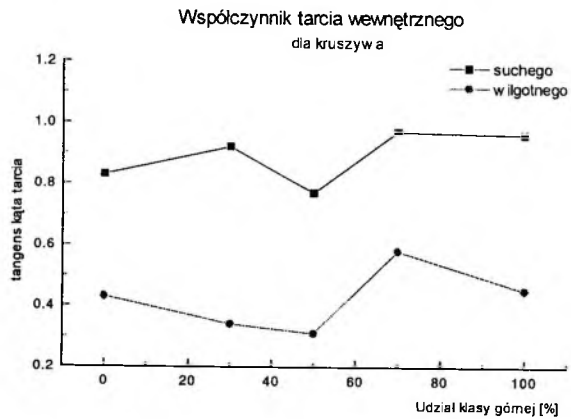
Rys. 9



Rys. 10



Rys. 11



Rys. 12

7. WNIOSKI

Celem niniejszej pracy było wprowadzenie współczynnika tarcia (uogólnionego) jako wielkości mającej istotny wpływ na proces przesiewania materiałów ziarnistych, przy jednoczesnej rezygnacji z określania wpływu wilgoci materiału na proces. A więc zamiast rozpatrywać relację :

wilgotność → współczynnik tarcia → skuteczna wydajność procesu,
dążymy do ustalenia zależności:

współczynnik tarcia → skuteczna wydajność procesu

Opracowana przez autorów niniejszej pracy tzw. iteracyjna metoda wyznaczania powierzchni sit (do tej pory nie publikowana) prowadzi do oszacowania wielkości sita dla danej sprawności (skuteczności procesu) i dla danej wydajności przepustowej maszyny. Odnosi się ona jednak do materiałów suchych – oznaczamy tę wydajność Q_s . Dla materiałów wilgotnych natomiast mamy wydajność Q_w , która jest niższa od Q_s i wynosi:

$$Q_w = Q_s \cdot \xi \quad (10)$$

gdzie współczynnik poprawkowy ξ , zwany czynnikiem lepkości materiału ziarnistego (wprowadzonym przez autorów na użytek tej pracy), będzie wyznaczany z korelacji typu:

$$\xi = f(\mu_o) \quad (11)$$

lub

$$\xi = f(W) \quad (12)$$

Uzyskanie trzech ostatnich zależności (w odniesieniu szczególnie do przesiewania drobnoziarnowego) jest obecnie celem prac autorów.

LITERATURA

- ANDRZEJCZAK P., WODZIŃSKI P. (1994), *Model of Screening in the Layer, Powder Hand. & Process.*; Volume 6, No. 3, Sept.
SZTABA K. (1993), *Przesiewanie*, Katowice, Śląskie Wydawnictwo Techniczne.

Gruszczyński D., Wodziński P., (1995), Moisture and friction of granular materials and screening process, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 183–198 (Polish text)

The aim of this study was to introduce the generalized friction coefficient as a parameter which has a significant influence on screening of granular materials. An iterative method for determination of sieve surface area, developed by the authors, was used to estimate the sieve size necessary to achieve a specified process efficiency and to be taken into account in the determination of the effect of moisture on the screening process for a given machine throughput. An axis was introduced on which boundaries of different types of screening (dry, wet, and dewatering) were marked. Using the method of water capacity of model granular materials, a boundary between dewatering and wet screening was determined. Studies on shearing of granular materials allowed the determination of the coefficients of internal friction (identified with the generalized friction coefficient) and the moisture content in the granular material to be taken into account in relation to the screening process.

The present paper is part of an extensive study on screening of model wet granular materials.

Henryk GÓRECKI*, Józef HOFFMANN*,
Aurelia MILEWSKA*, Magdalena SKOWRON*

ZASTOSOWANIE MINERAŁÓW ILASTYCH DO OTRZYMYWANIA EKOLOGICZNYCH NAWOZÓW ZAWIESINOWYCH

Przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania dostępnych w Polsce minerałów ilastych jako czynników dyspergujących i stabilizujących fazę stałą w nawozach zawiesinowych o wysokiej koncentracji soli mineralnych, stanowiących źródło makro- i mikroelementów dla prawidłowego rozwoju roślin. Wzorcowym minerałem pęczniejącym dla polskich surowców naturalnych był bentonit sodowy z Black Hills Bonds (USA). Ocena fizykochemiczna próbek nawozów zawiesinowych z dodatkami minerałów ilastych, stanowiła podstawowy cel doświadczeń. Najlepszym z badanych minerałów okazał się bentonit czeski, który daje porównywalne wyniki stabilizujące fazę stałą z bentonitem z Black Hills (przy 2% Black Hills utrzymywał zawiesinę nawozu 9–27–0 po 68 h na poziomie 92,2%, czeski daje wynik 72,8%, z polskich bentonitów minerał z Męcinki daje wynik porównywalny do czeskiego 69,2%).

1. WPROWADZENIE

Nawozy zawiesinowe pojawiły się w latach 50. w związku z próbami wprowadzenia do nawozów ciekłych obok azotu i fosforu, trzeciego podstawowego składnika – potasu. Ograniczona rozpuszczalność soli tego pierwiastka skłoniła do szukania rozwiązań przez produkcję nawozu ciekłego w formie zawiesiny (Getsinger 1984). Zaletą ciekłych nawozów rolniczych, w porównaniu z nawozami sztucznymi stałymi jest przede wszystkim możliwość zwiększenia mechanizacji prac przy ich wprowadzaniu do gleby, a sama technologia wytwarzania nawozów ciekłych zawiesinowych wymaga mniejszych nakładów inwestycyjnych, gdyż zbędne jest budowanie oddziałów granulacji i suszenia (około 60% kosztów wytwarzania produktu). Zarówno efektywność stosowania nawozów zawiesinowych, jak i względy ekonomiczne powodują, że jest nimi w coraz większym stopniu zainteresowane nowoczesne rolnictwo. Obecnie wytwarza się i stosuje w formie zawiesin wszystkie odpowiedniki klasycznych nawozów stałych. W celu zwiększenia plonowania oraz zapewnienia prawidłowego wzrostu roślin, nawozy oprócz podstawowych

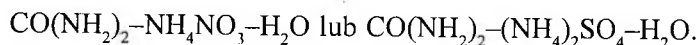
*Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

składników – NPK, powinny zawierać także mikroelementy, do których zaliczają się pierwiastki, których niewielka ilość w stosunku do składników podstawowych jest niezbędna do normalnego wzrostu roślin. Ekonomika wytwarzania i stosowania nawozów zawieszonych sprawiła, że począwszy od lat 70. obserwuje się wzrost produkcji i stosowania nawozów zawieszonych w USA, Kanadzie, a także w rozwiniętych krajach europejskich, a sumaryczna zawartość składników nawozowych, w tych produktach znacznie przekroczyła 40% mas. (Górecki 1990). Również w Polsce zajęto się zagadnieniem stosowania w rolnictwie nawozów zawieszonych, m.in. przez wybudowanie i uruchomienie w 1991r. w Udaniu Stacji Doświadczalnej Produkcji i Aplikacji Nawozów Zawieszonych (Dankiewicz 1991).

Cechą charakterystyczną przy produkcji nawozów zawieszonych jest konieczność stosowania do stabilizacji fazy stałej minerału ilastego. Najczęściej jest to materiał ilasty charakteryzujący się dobrymi właściwościami pęczniejącymi.

Stosowanie nawozów w postaci płynnej ma również znaczenie dla ochrony środowiska. W procesie produkcji nawozów granulowanych podczas głębokiego odparowania i granulacji występuje zjawisko emisji do atmosfery szkodliwych dla środowiska czynników. Są to głównie opary zawierające amoniak, tlenki azotu, tlenki siarki oraz znaczne ilości pyłów gotowych wyrobów. Ujemny wpływ tych czynników można stwierdzić naocznie w otoczeniu wielkich zakładów produkujących nawozy. Wyeliminowanie tych etapów z procesu produkcji w wytwarzaniu nawozów płynnych powoduje redukcję emisji czynników szkodliwych, a więc nawozy tego typu można zaliczyć do substancji ekologicznych.

Aktualnie istnieją już wszystkie podstawowe typy nawozów zawieszonych, odpowiadające nawozom stałym. Można wyróżnić nawozy zawieszony typu NP, NPK i N. Nawozy typu NP wytwarza się wykorzystując amoniację kwasu fosforowego ekstrakcyjnego albo kwasu polifosforowego, uzyskując produkty o zawartości składników, odpowiadających maksymalnie 8–13% mas. N i 32–38% mas. P_2O_5 lub wykorzystując stałe fosforany, a zwłaszcza nawozowy fosforan jednoamonowy. Nawozy zawieszony azotowe oparte są na układach:



Występowanie form nierozpuszczalnych w wodzie pozwala zwiększyć zawartość azotu do 36% mas. dla produktów odpowiadających typowym ciekłym nawozom azotowym i 29% mas. dla układu, w którym występuje $(NH_4)_2SO_4$. Aby uzyskać nawóz NPK, do nawozów azotowo-fosforowych wprowadza się drobnokryształiczny KCl. Pozwala to na uzyskanie produktów o zawartości K_2O maksymalnie odpowiadającej składowi składników odżywczych w stosunkach 4:14:28 – 4:12:24 (%N : % P_2O_5 : K_2O).

W formie nawozów zawieszonych można wprowadzić do gleby szczególnie korzystne mikroelementy (Hoffmann 1988). Ze względu na nie limitowanie zawartości tych pierwiastków przez rozpuszczalność, można dobrać odpowiedni dla danej gleby i uprawy poziom tych składników i wzajemne relacje pomiędzy

zawartościami mikroelementów w zależności od wymagań rośliny (Getsinger 1984). Ważne jest, że w formie źródeł mikroelementów można w produktach tych stosować nierozpuszczalne, z reguły tańsze sole tych pierwiastków.

Podstawowe mikroelementy nawozowe mające zasadniczy wpływ na plonowanie roślin uprawnych to: bor, molibden, kobalt, cynk, miedź, mangan, żelazo (Lityński 1982, Praca zbiorowa 1978).

Czynnik dyspergujący i stabilizujący fazę stałą w nawozie zawiesinowym

Stabilizację fazy stałej w nawozie zawiesinowym osiąga się dzięki dodaniu pęcznijącego i żelotwórczego czynnika dyspergującego. W USA stosuje się do tego celu na ogół glinę attapulgitową (Achor 1977). Gлина ta zawiera jako główny składnik uwodnione nitkowate kryształy glinokrzemianu magnezu, które występują w stanie zaglomerowanym. Aglomeraty te w środowisku wodnym rozpadają się podczas dyspergowania, tworząc żel w postaci igiełkowej siatki. Struktura taka wpływa na podwyższenie lepkości ośrodka i hamuje sedymentację stałych drobin nawozów. Na moc żelu ma wpływ nie tylko rodzaj zastosowanego czynnika żelującego, ale także operacja odpowiedniego rozprowadzania go w nawozie zawiesinowym. Na moc żelu wpływają ponadto niewielkie dodatki środków chemicznych wprowadzanych do glinki, takich jak pirofosforan czterosodowy oraz kwas fluorokrzemowy (Getsinger 1984). Glinka attapulgitowa doskonale spełnia wymogi produkcji i stosowania nawozów zawiesinowych, lecz z uwagi na dostępność tylko na ograniczonych terenach USA i koszt transportu stosuje się w praktyce różne jej zamienniki (Praca zbiorowa 1977).

Podobną glinę do attapulgitowej jest sepiolit. Ma on również strukturę opartą na igiełkowych kryształach. Bentonit jest glinokrzemianem o strukturze warstwowej, lecz również charakteryzuje się własnością tworzenia żelów, szczególnie po uprzednim działaniu na niego roztworu Na_2CO_3 .

W Polsce odczuwa się brak minerałów o wybitnych właściwościach pęcznijących odpowiadających attapulgitowi. Dostępne minerały ilaste są połączeniami glinokrzemianowymi. Ich dodatek do nawozów mineralnych, poza oddziaływaniem pęcznijącym, jonowymiennym oraz zdolnością do tiksotropii zawiesin, po wprowadzeniu do gleby powoduje polepszenie jej struktury przez zwiększenie sorpcji wilgoci i kumulacji składników odżywczych, co warunkuje znacznie lepszy rozwój roślinności.

Jak stwierdzono, bardzo pożądane dla nawozów zawiesinowych są wysokie wartości mocy żelu potrzebne jako właściwość stabilizacji zawiesin podczas magazynowania i transportu. Moc żelu jest przypisywana połączeniu układu cząsteczek tworzącemu fazę rozproszoną.

Innymi cechami, jakie muszą spełniać czynniki dyspergujące wprowadzane do nawozów płynnych, są odpowiedni skład chemiczny (limitowany skład metali ciężkich) oraz brak niekorzystnych oddziaływań na kompleks sorpcyjny gleby, zakłócających dostępność składników pokarmowych dla roślin.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Przedmiotem badań było określenie, czy jest możliwe wykorzystanie dostępnej w Polsce grupy minerałów ilastych jako czynników dyspergujących i stabilizujących fazę stałą w zawiesinie składników nawozowych oraz porównaniu ich właściwości z wzorcowym bentonitem sodowym z Black Hills Bonds (USA).

W badaniach stosowano wyodrębnione frakcje minerałów o średnicy mniejszej niż 0,063 mm. Aktywowane bentonity z Męcinki i Krzeniowa uzyskano przez oddziaływanie polifosforanem sodowym. Nawóz płynny oparty na surowcu fosforowym „Algier” uzyskano na bazie frakcji zmielonego fosforytu o średnicy mniejszej niż 0,063 mm. Próbkę nawozów płynnych typu NP (azotowo-fosforowych) uzyskano na bazie polifosforanu amonowego. Wykonano analizę chemiczną stosowanych minerałów ilastych, uwzględniającą składniki podstawowe i zanieczyszczające oraz fizykochemiczną (gęstość, pH, lepkość) uzyskanych próbek nawozów zawieszinowych. Szybkość opadania fazy stałej zawieszony w roztworach badano w wodzie i nawozach bazowych NP typu 9-27-0 i 10-30-0. W układach tych wykonano również analizę rozpuszczalności mikroelementów nawozowych.

Analiza jakościowa i ilościowa minerałów ilastych

Analizę próbek minerałów ilastych prowadzono spektrometrem ICP (Indukcyjnie sprzężonej plazmy) (Górecka 1992). Wykorzystano aparat Philips Scientific ICP PU 7000 firmy UNICAM Wielka Brytania. Wyniki analiz podano w tabeli 1.

Porównując skład wybranych minerałów ilastych z minerałem wzorcowym z Black Hills można zauważyć, że obydwa bentonity z Krzeniowa mają dwukrotnie większą zawartość Ca niż bentonit wzorcowy, a bentonit z Czech ma go czterokrotnie więcej. Jeśli chodzi o żelazo, to ponad dwukrotnie więcej w porównaniu z wzorcem mają go bentonity z Krzeniowa i bentonit z Czech, a czterokrotnie więcej bentonit z Męcinki. Natomiast w przypadku sodu, podobną do wzorca zawartość wykazują wszystkie pierwiastki oprócz żelaza bentonitowego BUN, który ma go dwunastokrotnie mniej. Jeśli zaś chodzi o zawartość metali ciężkich (Pb, As, Hg i Cd) w testowanych minerałach ilastych to żaden z nich nie wykazuje przekroczenia norm wymaganych dla produktów stosowanych w produkcji nawozów mineralnych.

Badania właściwości pęczniejących wybranych minerałów ilastych, w następujących czynnikach:

1. W wodzie – do cylindrów miarowych o pojemności 250 cm³ wprowadzono wodę destylowaną i dodano odpowiednio 1% i 2% testowanych minerałów ilastych, które dokładnie wymieszano za pomocą mieszadła mechanicznego, równomiernie rozprowadzając je w całej objętości roztworu. Cylindry zatkało korkami, aby uniknąć parowania wody i obserwowano granicę faz roztworu klarownego nad zawiesiną oraz określano wysokość granicy faz podając wyniki w procentach objętościowych fazy stabilnej.

Tabela 1. Skład chemiczny stosowanych w badaniach minerałów ilastych

Pierwiastek	Jednostka	Bentonit Krzeniów	Bentonit Krzeniów (I-26)	Bentonit z Czech	II bentonitowy BUN	II bentonitowy BUN-P	II bentonitowy BUN-S	II bentonitowy BUN-Z	Bentonit Męcinka	Bentonit Black Hills
Al	% mas.	12,43	11,94	10,39	14,26	15,20	14,13	15,10	11,38	12,53
Ca	% mas.	2,88	2,36	4,85	0,94	0,86	0,77	0,86	1,82	1,28
Cd	mg/kg	1,59	1,42	0,90	0,50	0,38	0,53	0,13	1,07	4,93
Fe	% mas.	6,31	7,46	5,69	3,57	3,84	2,87	3,72	11,59	2,68
K	% mas.	0,42	0,85	0,68	0,54	0,54	0,52	0,50	0,16	0,24
Mg	% mas.	1,62	1,91	1,88	0,56	0,59	0,53	0,58	1,51	1,21
Na	% mas.	2,06	3,12	2,29	0,23	2,23	2,46	2,10	3,63	2,90
Pb	mg/kg	0,20	0,20	0,20	0,69	4,40	2,27	0,20	0,20	18,92
Si	% mas.	28,55	28,46	32,84	31,94	30,36	34,78	32,44	28,57	32,01
As	mg/kg	0,20	0,20	0,20	0,20	0,51	0,20	0,24	0,20	0,20
Hg	mg/kg	0,64	1,23	1,12	0,81	1,12	0,85	1,18	1,91	0,60

2. W nawozie zawiesinowym 9-27-0 zastosowano sposób wykonania jak wyżej

3. W mączce fosforytowej z dodatkiem 1% NH_4NO_3 i 0,3% TPS (trójpolifosforanu sodowego), środków zapobiegających łączeniu się cząstek fazy stałej w duże aglomeraty, które powodują szybsze opadanie zawiesin

4. W nawozie zawiesinowym 10-30-0, opartym na polifosforanie amonowym w sposób opisany w p. 1.

Wybrane wyniki badań nad sedimentacją zawiesin stabilizowanych materiałami pęczniającymi przedstawiono w tab. 2, 3 i 4.

Z doświadczeń wynika, że najlepszym minerałem ilastym zawieszającym fazę stałą w środowisku wodnym okazał się sodowany bentonit z Black Hills, którego 1 i 2% dodatki utrzymywały zawiesinę na wysokości cylindra odpowiednio 92% i 96% przez 37 dni. Podobne wyniki daje bentonit z Czech, a polski z Męcinki nieco niższe, to jest 88% i 92%.

W nawozie zawiesinowym 9-27-0 (tab. 2), dodatek bentonitu z Black Hills zawiesza po 28 dniach fazę stałą na poziomie ok. 80% wysokości cylindra, a czeski 73% po 3 dniach. Inne minerały działały o wiele słabiej. Dla stabilizacji surow-

Tabela 2. Stabilizacja zawiesin w środowisku nawozu o składzie 9-27-0

Roztwór bazowy + minerał ilasty	Wyniki po 3 h [% obj.]	Wyniki po 20 h [% obj.]	Wyniki po 68 h [% obj.]	Wyniki po 15 dn. [% obj.]	Wyniki po 28 dn. [% obj.]
9-27-0 +1% iłu bentonitowego BUN-P	95,2	63,2	43,2	-	-
9-27-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-P	96,0	69,3	49,3	-	-
9-27-0 + 1% iłu bentonitowego BUN-Z	95,6	66,3	49,6	-	-
9-27-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-Z	95,6	68,3	59,8	-	-
9-27-0 + 1% iłu bentonitowego BUN-S	96,4	72,4	59,4	-	-
9-27-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-S	96,8	75,5	63,2	-	-
9-27-0 + 1% bentonitu z Męcinki	95,2	73,2	62,8	-	-
9-27-0 + 2% bentonitu z Męcinki	95,2	79,2	69,2	-	-
9-27-0 + 1% bentonitu z Krzeniowa (I-26)	94,8	66,2	48,2	-	-
9-27-0 + 2% bentonitu z Krzeniowa (I-26)	94,8	77,2	55,4	-	-
9-27-0 + 1% bentonitu z Czech	94,0	78,4	56,2	-	-
9-27-0 + 2% bentonitu z Czech	96,4	86,4	72,8	-	-
9-27-0 + 1% bentonitu z Krzeniowa	95,6	76,3	66,2	-	-
9-27-0 + 2% bentonitu z Krzeniowa	95,2	82,2	68,4	-	-
9-27-0 + 1% iłu bentonitowego BUN	95,6	66,8	51,2	-	-
9-27-0 + 2% iłu bentonitowego BUN	95,6	70,2	57,6	-	-
9-27-0 + 1% bentonitu z Black Hills	99,6	88,6	84,6	78,4	76,2
9-27-0 + 2% bentonitu z Black Hills	99,6	96,2	92,2	82,6	80,6

Tabela 3. Stabilizacja zawiesin w środowisku nawozu typu „mączka fosforytowa” + NH_4NO_3 i 0,3% TPS

Roztwór bazowy + minerał ilasty	Wyniki po 30 min [% obj.]	Wyniki po 60 min [% obj.]	Wyniki po 2 h [% obj.]	Wyniki po 4 h [% obj.]	Wyniki po 24 h [% obj.]
„Mączka fosforowa” + NH_4NO_3 + TPS+ 1% iłu bentonitowego BUN-P	94,0	88,8	78,4	52,8	48,8
„Mączka fosforowa” + NH_4NO_3 + TPS+ 2% iłu bentonitowego BUN-P	96,8	92,8	84,4	64,4	52,0
„Mączka fosforowa” + NH_4NO_3 + TPS + 1% iłu bentonitowego BUN-Z	96,0	91,6	81,2	58,0	49,6
„Mączka fosforowa” + NH_4NO_3 + TPS + 2% iłu bentonitowego BUN-Z	98,4	94,4	85,6	66,0	54,0

Tabela 4. Stabilizacja zawiesin w środowisku nawozu o składzie 10-30-0

Roztwór bazowy + minerał ilasty	Wyniki po 1 h [% obj.]	Wyniki po 4 h [% obj.]	Wyniki po 24 h [% obj.]	Wyniki po 48 h [% obj.]	Wyniki po 7 dn. [% obj.]
10-30-0 + 1% iłu bentonitowego BUN-P	68,0	16,4	–	–	–
10-30-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-P	70,4	42,4	20,0	17,6	16,0
10-30-0 + 1% iłu bentonitowego BUN-Z	95,2	54,4	24,8	22,0	20,8
10-30-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-Z	96,8	70,4	36,8	32,8	29,2
10-30-0 + 1% iłu bentonitowego BUN-S	81,6	42,4	26,8	24,4	20,4
10-30-0 + 2% iłu bentonitowego BUN-S	98,0	78,4	56,0	48,4	37,2
10-30-0 + 1% bentonitu z Męcinki	98,4	94,4	65,2	54,8	38,4
10-30-0 + 1% bentonitu z Krzeniowa (I-26)	86,4	36,8	23,2	22,8	20,0
10-30-0 + 2% bentonitu z Krzeniowa (I-26)	89,6	48,4	30,0	26,0	22,0

ca fosforowego (tab. 3) najlepszym był bentonit z Black Hills – ok.94% zawiesiny po 28 dniach, a czeski tylko 62% po 24 dniach.

Wyniki obserwacji w nawozie zawiesinowym 10-30-0 (tab. 4), opartym na polifosforanie amonowym, wykazują korzystne działanie bentonitu z Black Hills – 69,6% fazy zawieszanej przy 2% dodatku po 29 dniach, a dla bentonitu z Męcinki w ilości 1% – zaledwie 38,4% po 7 dniach.

Tabela 5. Zawartość wybranych pierwiastków w nawozie 9-27-0 i 10-30-0

Pierwiastek	Jednostka	Nawóz 9-27-0 (ortofosforany)	Nawóz 10-30-0 (polifosforany)
Ca	mg/kg	526,50	113,30
Mg	mg/kg	119,20	1090,00
Cu	%	0,32	1,65
Fe	%	0,43	0,71
Mn	%	0,40	0,31
Zn	%	1,03	1,73
Ni	mg/kg	2,65	2,38
Ti	mg/kg	210,90	12,93
Cd	mg/kg	1,10	1,20
Cr	mg/kg	1,92	1,24
Pb	mg/kg	4,08	8,10
As	mg/kg	0,05	0,05
Hg	mg/kg	0,16	0,21

Porównanie zawartości mikroelementów w nawozach zawieszonych zawierających skondensowane formy fosforowe i nie zawierających tych form

Do nawozów 9-27-0 (bez form fosforowych skondensowanych) i 10-30-0 (posiadający formy fosforu skondensowane), dodano 1,5% Cu jako $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2% Zn jako ZnO, 1% Fe jako $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 0,5% Mn jako $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Roztwory wymieszano dokładnie i pozostawiono na 24 godziny. Następnie z fazy cieklej pobrano próbkę do analizy chemicznej. Wyniki umieszczono w tabeli 5. Okazuje się, że zawartość polifosforanów w nawozach płynnych zawierających minerał ilasty utrzymuje wyższe stężenie kationów w roztworze niż ortofosforany i nie ma znaczenia, czy są związki metali rozpuszczalne w wodzie, czy też nie.

Pomiary lepkości wybranych nawozów zawieszonych w zależności od czasu przechowywania

Przygotowane uprzednio roztwory wybranych nawozów zawieszonych przechowywano i mierzono ich lepkość wraz z upływem czasu magazynowania. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Dodatek bentonitu z Black Hills wyraźnie zwiększa lepkość zawiesiny wraz z czasem przechowywania. Wyraźnie mniejsze jest działanie ilu bentonitowego BUN z Ukrainy.

Do badań użyto najgorszy minerał ilasty BUN i najlepszy z Black Hills. Dla obydwu minerałów lepkości nieznacznie wzrastają z upływem czasu. Wyraźnie

Tabela 6. Zależność lepkości od czasu przechowywania nawozów zawieszonych

Typ nawozu	Wyniki po 1 tygodniu [cP]	Wyniki po 2 tygodniach [cP]	Wyniki po 3 tygodniach [cP]
„mączka fosforowa” + NH ₄ NO ₃ + TPS	0,91	1,45	1,28
„mączka fosforowa” + NH ₄ NO ₃ + TPS + 2% dodatek iłu bentonitowego BUN	2,05	2,77	2,94
„mączka fosforowa” + NH ₄ NO ₃ + TPS + 2% dodatek bentonitu z Black Hills	29,34	30,27	31,05
9-27-0	3,59	3,33	4,56
9-27-0 + 2% dodatek iłu bentonitowego BUN	5,34	4,97	6,91
9-27-0 + 2% dodatek bentonitu z Black Hills	37,99	37,55	47,47
10-30-0	24,44	17,40	20,29
10-30-0 + 2% dodatek iłu bentonitowego BUN	24,75	37,09	29,89
10-30-0 + 2% dodatek bentonitu z Black Hills	112,62	116,68	136,35

widać, że bentonit z Black Hills nadaje nawozom zawieszonym wyższą lepkość od iłu bentonitowego BUN o słabych własnościach pęczniejących.

3. PODSUMOWANIE

1. Dla nawozów zawieszonych z dodatkami przebadanych substancji pęczniejących stwierdzono, że najlepsze działanie, pomijając bentonit wzorcowy z Black Hills, wykazują bentonit z Czech i bentonit z Męcinki aktywowany za pomocą polifosforanu sodowego w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych.

2. Stwierdzono, że w przypadku większości nawozów zawieszonych stosowane 1% i 2% dodatki minerałów ilastych okazały się niewystarczające w stosunku do rezultatów uzyskiwanych dla bentonitu wzorcowego, stosowanego na tym samym poziomie. Wykorzystanie dostępnych w kraju surowców mineralnych do produkcji nawozów zawieszonych wymaga konieczności stosowania ich w większej ilości niż w testowanych próbach.

3. Dodatki minerałów ilastych powodują wzrost lepkości nawozów zawieszonych. Bentonit z Black Hills dużo bardziej zwiększa lepkość niż testowane minerały.

4. Zróżnicowany skład chemiczny i fazowy stosowanych minerałów jest odmienny od wzorcowego bentonitu z Black Hills, uzyskanie polskiego preparatu do tego celu wymaga zastosowania złożonego procesu ich przygotowania.

LITERATURA

- ACHORN F.P., KIMBROUGH H.C. (1977), Fertilizer Solution, 21, 82.
- DANKIEWICZ M. (1991), *Technologia produkcji nawozów zawieszonych*, Puławy.
- GETSINGER J., ACHORN F.P., HOFFMEISTER (1984), *Suspension fertilizers production and use*; Fluid fertilizers edited by J.M. Potts National Fertilizer Development Center, TVA, Muscle Shoals, Alabama.
- GÓRECKA H., GÓRECKI H., HOFFMANN J., PAWEŁCZYK A. (1992), *ICP do oznaczania mikroelementów w glebie*. Materiały VII Symposium „Mikroelementy w rolnictwie”, Wrocław, 441.
- GÓRECKI H., HOFFMANN J., MILEWSKA A. (1990), *Opracowanie technologii wytwarzania nawozów zawieszonych*, Raport ITNiNM PWR Serii SPR 35/90.
- HOFFMANN J. (1988), *Wytwarzanie nawozu zawieszonowego azotowo-fosforowego z mikroelementami*. Pr. Nauk. AE we Wrocławiu, s. Chemia, 128, 426.
- LITYŃSKI J., JURKOWSKA H. (1982), *Żyzność gleby i odżywianie się roślin*, Warszawa, PWN
- Praca zbiorowa (1978), *Surowce mineralne świata: cynk, kadm, ołów*, Warszawa, Wyd. Geolog.
- Praca zbiorowa (1977), *Surowce mineralne świata: miedź*, Warszawa, Wyd. Geolog.

Górecki H., Hoffmann J., Milewska A., Skowron M., (1995), Application of clay materials for production of environmentally safe suspension fertilizers, *Physicochemical Problems of Mineral processing*, 29, 199–208, (Polish text)

The paper presents results of tests aimed was to determine applicability of Polish clay materials as dispersion agent and stabilizer of the solid phase in suspension fertilizers with a high concentration of salts that are a source of macro- and microelements needed for a proper growth of plants. Sodium bentonite from Black Hills Bonds (USA) served as a model swelling mineral for Polish natural raw materials. The main goal of the tests was to evaluation of the suspension fertilizer samples with added clay materials. Czech bentonite was found to be the best of the tested samples because the results were comparable to Black Hills bentonite since at 2%, Black Hills bentonite kept the suspension of fertilizer No 9-27-0 at the level of 92,2% after 68 hours while Czech bentonite gave 72,8%. Comparable result to the one produced by Czech bentonite (i.e. 69,2%) was given by the Polish bentonite from Męcinka.

Elżbieta GURDZIŃSKA*, Andrzej JAROSIŃSKI**,
Zygmunt KOWALSKI**, Wojciech NATANEK**

ZASTOSOWANIE BŁOTA POCHROMOWEGO W ROLI WYPEŁNIACZA MAS BITUMICZNYCH

Celem pracy była ocena przydatności błota pochromowego w roli wypełniacza do mas bitumicznych. Ilość lepiszcza do mieszanki mineralnej ustalono na podstawie współczynników doświadczalnych. Określono właściwości fizykochemiczne mas zalewowych i drogowych. Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych była poniżej wartości dopuszczalnych przez normy. Uzyskane rezultaty badań zostaną wykorzystane w próbach przemysłowych.

1. WSTĘP

Zagospodarowanie odpadów pochromowych od wielu lat stanowi istotny problem w skali światowej. Pośród tej grupy odpadów znaczna część przypada na odpady powstające w procesie wytwarzania dwuchromianu sodu. Zarówno ze względu na dużą ilość powstającego odpadu tzw. błota pochromowego, jak i wysoką zawartość w nim związków chromu Cr(III) i Cr(VI) w ogólnym bilansie wpływa to niekorzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania dwuchromianu sodu. Wiąże się to ponadto z zapewnieniem dużej powierzchni składowisk, ze znacznymi kosztami związanymi z zabezpieczeniem składowisk i opłatami za składowanie toksycznych odpadów.

Pomimo licznych prac nad zagospodarowaniem błota pochromowego nie udało się do chwili obecnej całkowicie rozwiązać powyższego problemu. Badania prowadzone są zasadniczo w dwóch kierunkach: pierwszy – unieszkodliwienie toksycznych związków chromu Cr(VI) oraz drugi – zagospodarowanie omawianego odpadu, w szczególności wykorzystując zawarte w nim związki chromu, żelaza, magnezu i inne. Jednym z najbardziej racjonalnych rozwiązań jest zastosowanie błota pochromowego do produkcji chromianu sodu. Taki sposób wykorzystania odpadu rozwiązuje równocześnie cały kompleks zagadnień ekonomicznych, a mianowicie: zmniejszenie materiałochłonności procesu, zmniejszenie stopnia zagrożenia dla środowiska, obniżkę kosztów produkcji i zwolnienie nakładów inwestycyj-

*Instytut Chemii Politechniki Warszawskiej, 09-400 Płock, ul. Łukasiewicza 17.

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

nych przeznaczonych na transportowanie odpadu na składowiska i ich budowę (Kowalski 1990), przy takim rozwiązaniu istnieje jednak możliwość zutilizowania jedynie części odpadu.

Ponadto były prowadzone prace nad wzbogacaniem błota pochromowego w chrom metodami grawitacyjnymi i magnetycznymi (Brożek i inni 1988). Frakcje ubogie w chrom można wykorzystać w procesie wytwarzania kruszyw lekkich typu keramzyt (Natanek 1982), a koncentrat do produkcji związków chromu. Przydatność tych metod została potwierdzona licznymi próbami w skali półtechnicznej i przemysłowej, lecz nie zostały one wdrożone.

Prowadzono również liczne badania nad wykorzystaniem różnych innych odpadów przemysłowych jako wypełniacz do mas bitumicznych. W roli wypełniacza stosowano odpady pogalwanizerskie, żużle hutnicze, fosfogipsy, wapno pokarbidowe itp. (Milczarska i in. 1987).

Spośród wyżej wymienionych odpadów szczególną przydatność do mas bitumicznych wykazują odpady pogalwanizerskie (Zieliński i in. 1988). Z analizy właściwości fizykochemicznych błota pochromowego po redukcji termicznej i odpadów pogalwanizerskich wynika duże podobieństwo i należy sądzić, że także błoto pochromowe powinno spełniać warunki stawiane wypełniaczom do mas bitumicznych.

Z powyższych przesłanek wynika cel pracy a mianowicie możliwości zastosowania błota pochromowego jako wypełniacza do mas bitumicznych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Charakterystyka surowców i metodyka badań

Do badań zastosowano dwie partie zredukowanego błota pochromowego o uziarnieniu poniżej 0,315 mm pochodzące z Z.Ch. *Alwernia*. Skład błota przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny zredukowanego błota pochromowego stosowanego do prób

Symbol składnika	Zawartość w % wagowych	
	I	II
Cr(VI)	0,03	0,02
Cr ₂ O ₃	7,1	6,3
SiO ₂	7,6	7,6
Al ₂ O ₃	7,1	7,1
Fe ₂ O ₃	9,6	9,0
CaO	27,7	27,6
MgO	29,6	29,0
C	9,5	11,0

Masy zalewowe

W pierwszej serii pomiarowej zastosowano błoto pochromowe w ilości 5% jako wypełniacz do asfaltowej masy zalewowej stosowanej do uszczelniania płyt fundamentowych, dachów, stropów i spoin poziomych. Jako składniki masy zastosowano: asfalt przemysłowy, odpad polimeru, plastyfikator, masę gumowo asfaltową, arsil, i mączkę wapienną.

Składniki dozowano do laboratoryjnego mieszalnika w odpowiedniej kolejności i mieszano w temp. 120–190 °C przez okres 5 h. Następnie masę studzono i poddawano pełnym badaniom normowym (BN-86/6753-09).

Masy drogowe (warstwa wiążąca)

W drugiej serii pomiarowej zastosowano błoto pochromowe w ilości 5% jako wypełniacz do warstwy wiążącej masy drogowej. Jako składniki masy zastosowano: smołę drogową, asfalt drogowy, piasek, żwir i pospółkę, grys oraz wypełniacz kamienny.

Składniki mieszanki dobierano tak, aby ich krzywe uziarnienia mieściły się w polach ograniczonych krzywymi granicznymi najlepszego uziarnienia zgodnie z normą (BN-74/8934-06).

Ilość lepiszcza w stosunku do mieszanki mineralnej L_{kw} % wag. ustalono na podstawie współczynników doświadczalnych ze wzoru:

$$L_k = ax + by + cz \quad (1)$$

gdzie: x, y, z – współczynniki doświadczalne zapotrzebowania lepiszcza D-70, $x = 0,227, y = 0,067, z = 0,027$

a – zawartość wypełniacza i kruszywa frakcji 0–0,075 mm w mieszance, % wagowe

b – zawartość kruszywa frakcji 0,075–2 mm w mieszance, % wagowe

c – zawartość kruszywa frakcji powyżej 2 mm w mieszance, % wagowe

Ilość lepiszcza w stosunku do masy mineralno-bitumicznej L_m w % wagowych przeliczono wg. wzoru:

$$L_m = \frac{100 \cdot L_k}{100 + L_k} \quad (2)$$

Próbkę kruszywa w ilości zgodnej z recepturą suszono, następnie kruszywo mieszano z napełniaczem i błotem pochromowym. Do tak przygotowanej masy wprowadzano ogrzany asfalt i całość mieszano w temperaturze 160 °C, czas wykonywania masy wynosił około 2 h. Następnie wykonano badania przyczepności masy do kruszywa metodą Riedel-Webera zgodnie z normą (BN-70/8931-08) polegające na gotowaniu kruszywa otoczonego masą bitumiczną w wodzie destylo-

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych

Właściwość	Błoto I	Błoto II
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	1341	1311
Temperatura mięknięcia [0 °C]	78	79
Spływność w 60 °C pod kątem nachylenia 15° w ciągu 30 min [mm]	0	0
Rozlewność [cm]	38	31
Zdolność wypełniania szczelin [mm]	+	+
Wytrzymałość na zrywanie [MPa]	0,16	0,15
Rodzaj zerwania	kohezyjne	kohezyjne
Wytrzymałość na uderzenia w temp. 20 °C z wysokości 2,5 m	+	+
Penetracja w 25 °C [°P]	40	41

wanej w ciągu 3 min. Po ostygnięciu odlewano wodę a badaną próbkę przenoszono na bibułę filtracyjną i obserwowano wygląd po 24 h.

W celu sprawdzenia zawartości metali ciężkich w otrzymanych masach sporządzono wyciągi wodne z poszczególnych mas. Sposób sporządzenia wyciągów był następujący: Próbkę masy w ilości 50 g wprowadzano do kolby na 500 cm³ zalewano 250 cm³ wody destylowanej i wytrząsano przez 15 min. Następnie po odstaniu zebrano wodę z nad próbki, czynność tę powtarzano czterokrotnie aż do uzyskania 1 dm³ wyciągu.

Otrzymane wyciągi poddano analizie na zawartość: Cr, Fe, Pb, Cd, Cu, Zn stosując metodę absorpcji atomowej, a pomiary wykonano na aparacie Perkin-Elmer 370. Dodatkowo Cr(VI) oznaczano metodą kolorymetryczną aparatem Spekol 11 firmy Carl Zeis Jena stosując jako wskaźnik dwufenylokarbazyd.

2.2. Wyniki i ich omówienie

Otrzymane masy bitumiczne przebadano zgodnie z obowiązującymi normami i określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne.

Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych otrzymanych z dodatkiem błota pochromowego przedstawiono w tabeli 2.

Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych otrzymanych z dodatkiem zredukowanego błota pochromowego spełniają wymagania normowe zarówno dla wypełniania szczelin o szerokości od 5–10 mm, jak i od 10–40 mm. Konsystencja masy jest jednorodna i przy podgrzaniu do temp. 160–180 °C daje się łatwo rozprowadzać.

Właściwości fizykochemiczne masy drogowej również spełniają wymagania normowe i przyczepność do grysu po 24 h oznaczona metodą Riedel-Webera jest bardzo dobra. Kruszywo nie odlepia się od masy i sklejenie jest wystarczające.

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z mas drogowych i zalewowych

Ilość pierwiastka [mg/dm ³] w próbce	Cr	Cr(VI)	Fe	Pb	Cd	Cu	Zn
Masa drogową + błoto I	0,2	0,48	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa drogową + błoto II	0,1	0,23	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa zalewowa + błoto I	0,05	brak	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa zalewowa + błoto II	0,02	brak	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002

Analizę na zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z mas drogowych i zalewowych przedstawiono w tabeli 3.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zawartość metali ciężkich w odciekach wodnych uzyskanych z mas mieści się w granicach norm dla wód powierzchniowych. Jedynie zawartość Cr(VI) w masach drogowych jest przekroczone. Natomiast w masach zalewowych nie stwierdzono w ogóle obecności Cr(VI), a ilości Cr(III) mieszczą się w granicach 0,05 mg/dm³ i poniżej, co odpowiada wartościom wskaźników zanieczyszczeń dla wód powierzchniowych w I klasie czystości.

3. PODSUMOWANIE

Badania nad zastosowaniem zredukowanego błota pochromowego w roli wypełniacza do mas bitumicznych potwierdziły jego przydatność. Parametry dla testowanych mas zalewowych przyjmują wartości co najmniej odpowiadające wielkościom przewidzianym przez normy a niektóre z nich przyjmują wartości korzystniejsze, co jest istotne z praktycznego punktu stosowania tych mas. Dodatkowo zaletą tych mas jest to, że w wyciągach wodnych z testowanych mas nie stwierdzono obecności chromu Cr(VI). Uzyskane wyniki pozwalają na przystąpienie do prób przemysłowych nad wykorzystaniem błota pochromowego jako wypełniacza do mas zalewowych. Stosowanie błota pochromowego jako wypełniacza mas drogowych jest ograniczone zbyt dużą zawartością związków chromu w wyciągach wodnych mimo, że pozostałe parametry są zadawalające.

LITERATURA

- BROŻEK M., JAROSIŃSKI A. (1988), *Gospodarka Surowcami Mineral.*, 4, s. 833–840.
 KOWALSKI Z. (1990), *Prace naukowe Politechniki Warszawskiej, Chemia* z. 51.
 MILCZARSKA T., LISZYŃSKA B., BUKOWSKI A. (1987), *Chemik* 12, s. 356–358.

NATANEK W. (1982), *Ceramika Budowlana* 6, s. 101–102.

ZIELIŃSKI J., GURDZIŃSKA E., BUKOWSKI A. (1988), *Chemik* 10, s. 268–270.

Gurdzińska E., Jarosiński A., Kowalski Z., Natanek W., (1995), Utilization of chromium waste as filler for bituminous mixtures, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 209–214, (Polish text)

The aim of this work was the estimation of possible application of chromium waste, after thermic reduction, as a filler for bituminous mixtures. The amount of binding material for mineral mixtures was determined on the grounds of experimental coefficients. The physicochemical properties of tightening mixtures and of bituminous road mixtures have been determined. Content of heavy metals in water extracts was lower than permissible standard values. The results obtained may be used for planning industrial-scale tests.



Wskazówki dla autorów

1. Artykuły należy nadsyłać w 2 egzemplarzach w terminie do 15 lutego. Redakcja prosi o nieprzysyłanie dyskietek komputerowych z tekstem referatu na tym etapie edycji artykułów.

2. Objętość artykułu (wraz ze streszczeniami, rysunkami i tabelami) nie powinna przekraczać 10 stron maszynopisu napisanego według instrukcji: 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 wypełnienia linii poprzedniej.

3. Artykuły mogą być napisane w języku polskim lub angielskim. Druk referatu w innym języku należy wcześniej uzgodnić z Redakcją.

4. Artykuły muszą zawierać zweryfikowane językowo streszczenia pracy, tytuły, podpisy pod rysunkami i opisy tabel w języku polskim i angielskim.

5. Kwalifikacja do druku następuje na podstawie dwóch recenzji.

6. Zakwalifikowane do druku referaty, po uwzględnieniu przez autorów uwag recenzentów, powinny być przysłane do Redakcji do 15 kwietnia każdego roku w jednym egzemplarzu i dodatkowo na dyskietce 5.25" lub 3.5", a napisane za pomocą edytorów *Ami Pro*, *Word*, *Word for Windows*, *Word Perfect* lub *Word Perfect for Windows*. Użycie innych edytorów jest możliwe po uzgodnieniu z Redakcją.

7. Referaty nadesłane w formie maszynopisu będą przepisywane na dyskietki na koszt Autorów.

8. Rysunki dołączone do artykułu powinny być narysowane czarnym tuszem na kalce technicznej. Mogą to być również wysokiej jakości kserokopie. Fotografie powinny być wykonane na papierze błyszczącym, cienkim i odznaczać się dobrym kontrastem. Nie dopuszcza się nadsyłania rysunków jako zbiorów danych na dyskietkach komputerowych.

9. Pozycje wykazu literatury podawać w kolejności alfabetycznej (nazwisko, inicjały imion, rok wydania). Pełny tytuł dzieła lub artykułu, tytuł czasopisma, miejsce wydania (ew. wydawca), tom, nr zeszytu, numery stron. Cytowania w tekście: (nazwisko autora, rok wydania pracy). Nie wolno stosować transkrypcji bibliografii, lecz podawać tytuły prac i nazwiska w wersji oryginalnej lub w tłumaczeniu na język polski bądź angielski z podaniem, w nawiasie, w jakim języku jest napisany artykuł.

10. W kolejnych zeszytach będą zamieszczane autoryzowane dyskusje z poprzedniego Seminarium. Redakcja prosi Uczestników Seminarium i Czytelników zeszytów o przysyłanie tekstu dyskusji pod adresem Redakcji lub składania go osobiście sekretarzowi w czasie trwania Seminarium. Po zakończeniu Seminarium można wysyłać do Redakcji pytania skierowane do autorów referatów, nie później jednak niż do 31 marca następnego roku.

11. Redakcji przysługuje prawo wprowadzania drobnych zmian redakcyjnych, nie naruszających zasadniczych myśli artykułu, niezbędnych skrótów i korekty stylistycznej.

12. Redakcja nie przewiduje honorariów dla autorów.

W czasopiśmie są zamieszczane oryginalne prace dotyczące teoretycznych oraz praktycznych (laboratoryjnych i przemysłowych) zagadnień szeroko związanych z wykorzystaniem surowców mineralnych, a zwłaszcza z przeróbką kopalin, metalurgią ekstrakcyjną, mineralogią stosowaną i dziedzinami pokrewnymi. Po uzgodnieniu z Redakcją będą również przyjmowane artykuły przeglądowe.

Akceptowane będą prace dotyczące nie tylko kopalin (surowców mineralnych pierwotnych), lecz także różnego rodzaju surowców wtórnych, przede wszystkim pochodzenia mineralnego, odpadów, substancji syntetycznych i innych materiałów, do przetwarzania których stosuje się metody przeróbki kopalin. Oczekiwane są również prace o ekologicznych aspektach przeróbki i wykorzystania surowców mineralnych.

Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii ukazują się raz do roku przed seminarium o tej samej nazwie, na którym autorzy będą proszeni o prezentację swoich prac. Wszelkie uwagi do opublikowanych prac, jak i wywiązująca się w trakcie seminarium dyskusja, na życzenie dyskutantów, mogą być opublikowane w następnym numerze czasopisma.

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w następujących punktach:
księgarnia „Politechnika” – Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. (0-71) 20 25 34
księgarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej –
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław, tel. (0-71) 20 32 52

Zamówienia na prenumeratę można składać w
OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa
Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. Warszawa, Nr 370031-4792