

Józef STACHURSKI*

Ewa MAŁYSA*

Zofia OCIEPA*

METODA GRAWITACYJNO-FLOTACYJNA ODDZIELANIA GRAFITU OD DIAMENTÓW SYNTETYCZNYCH

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

WSTĘP

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

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

Istnieją także inne metody usuwania ceramiki polegające na stapianiu z NaOH lub Na_2CO_3 względnie z ich mieszaniną w temperaturze powyżej 900°C. Oddzielone w ten sposób zanieczyszczenia usuwa się przez przemywanie kwasami lub przez dekantację [1].

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

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

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

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

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

MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY I ZAKRES BADAŃ

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

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

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

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

klasach ziarnowych wskazują, że:

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

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

WZBOGACANIE FLOTACYJNE

Wzbogacenie flotacyjne wykonano w laboratoryjnym flotowniku typu mechanicznego. W celu dobrego zwilżenia materiał przed flotacją moczone przez około 30 minut i flotowano przy naturalnym pH metów - zbliżonym do obojętnego. Flotacje prowadzono przy zawartości części stałych 50 - 100 g w 1 dm³ metów, w zależności od rodzaju flotacji.

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

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

Tabela 3. Wyniki flotacji dla próbki C

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

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

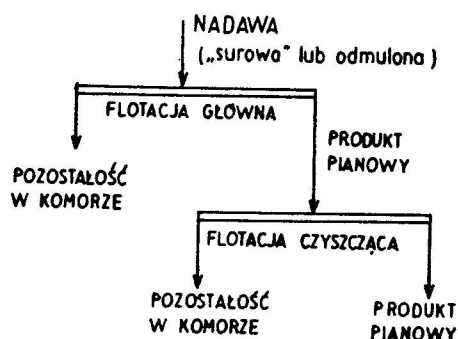
Analiza mikroskopowa produktów flotacji wykazała, że oprócz wolnych ziaren diamentu i grafitu występowały także pewne ilości zrostów diamentu z grafitem. Przypuszcza się, że miało to istotny wpływ na selektywność flotacji. Na wyniki flotacji prawdopodobnie istotny wpływ miała także wstępna obróbka chemiczna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

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

WZBOGACANIE GRAWITACYJNE

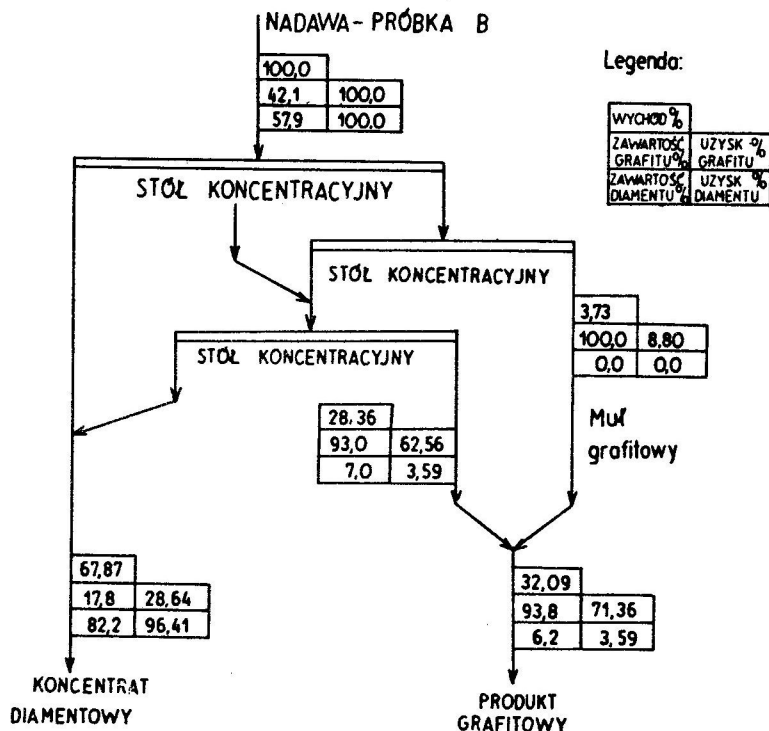
Wzbogacanie grawitacyjne wykonano na laboratoryjnym stole grawitacyjnym typu Wilfleya, o powierzchni rowkowanej. Powierzchnia robocza stołu miała wymiary: 1 m x 0,45 m = 0,45m². Ilość wody splukującej i kąt nachylenia stołu dobierano w zależności od rodzaju nadawy i stopnia wzbogacenia. Kąt nachylenia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

Z badań i wyników doświadczalnych można wnioskować, że wzbogacenie na



Rys.1. Ogólny schemat flotacji

Fig.1. General scheme of the graphite flotation



Rys. 2. Schemat jakościowo-ilościowy wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki B

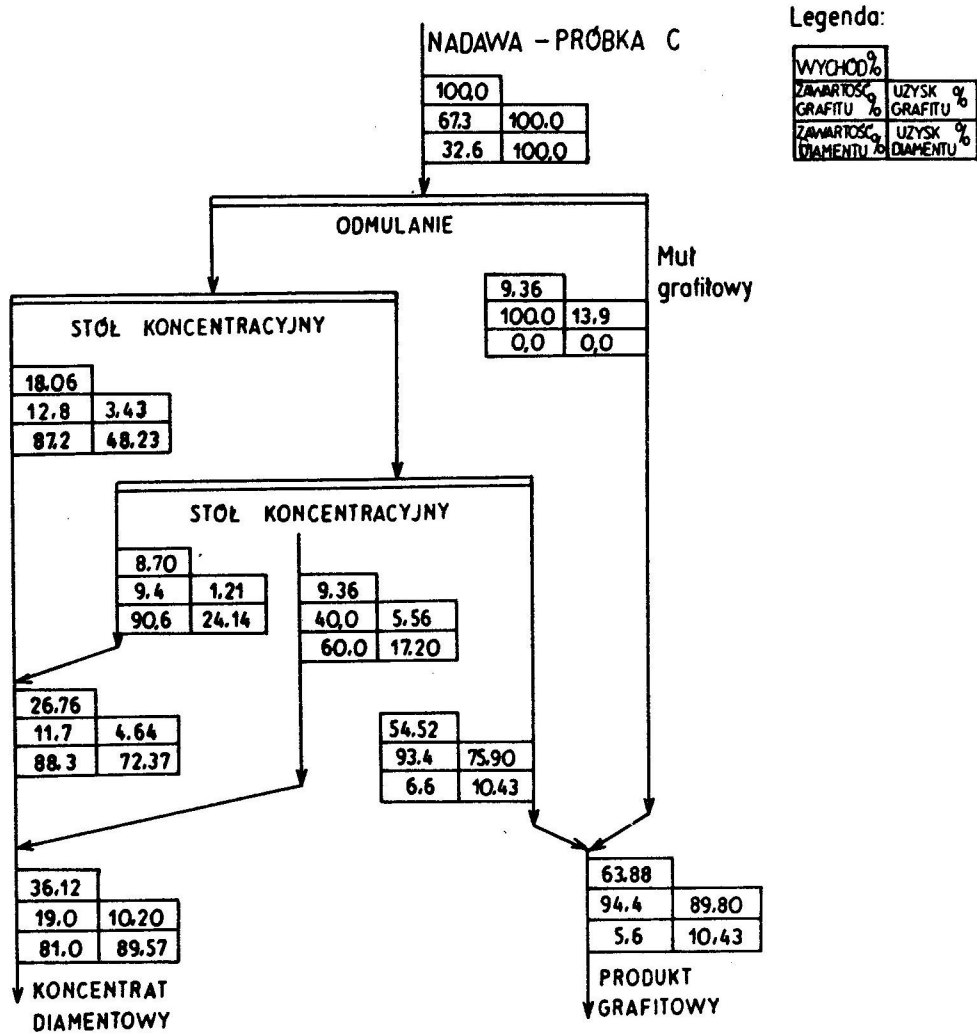
Fig. 2. Qualitative-quantitative scheme of beneficiation of the sample B on the concentrating table

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

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

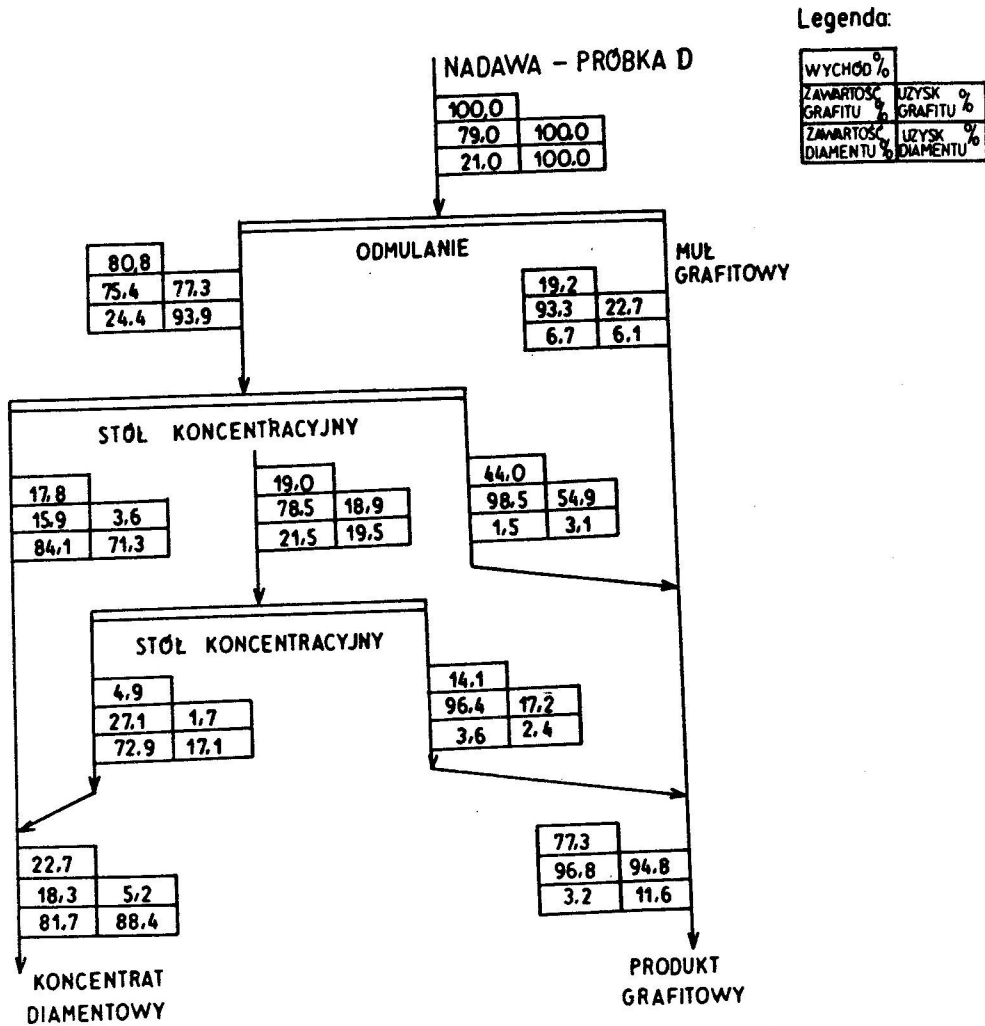
Tabela 5. Wyniki flotacji dla próbki B (rys.1).

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



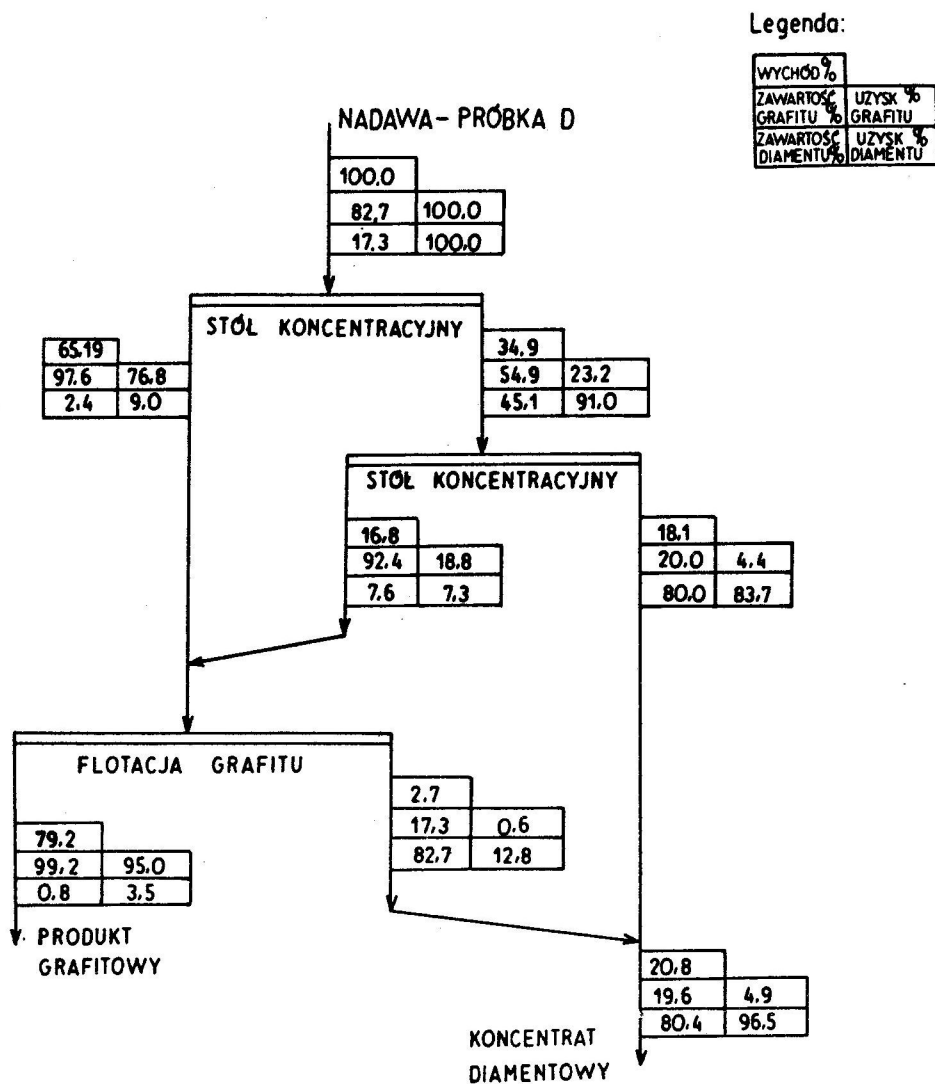
Rys. 3. Schemat jakościowo-ilościowy wzbogacania na stole koncentracyjnym próbki C

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



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

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



Rys. 5. Schemat jakościowo-ilościowy grawitacyjno-flotacyjnego wzbogacenia próbki D

Fig. 5. Qualitative-quantitative scheme of gravity and flotation beneficiation of the sample D

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

WZBOGACANIE GRAWITACYJNO-FLOTACYJNE

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

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

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

PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE

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

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

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

LITERATURA

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

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

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