

Sławomir SOBIERAJ
Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SELEKTYWNA AGLOMERACJA OLEJOWA BARYTU Z MUŁÓW ODPADOWYCH

Wstęp

Zagadnienie odzysku minerałów użytecznych z mułów wydzielonych w procesie klasyfikacji mlewa przed flotacją, bądź też z klasyfikacji międzyoperacyjnych, jest jednym z najważniejszych problemów w przeróbce kopalin. Wiadomo, że bardzo drobne ziarna mineralne nie są wzbogacane w klasycznym procesie flotacji pianowej i tracone są w odpadach pośrednich, bądź końcowych. Badania nad sposobami wzbogacania układów mułowych z natury rzeczy muszą się koncentrować nad selektywną aglomeracją drobnych ziarn użytecznych, po osiągnięciu której możliwe jest wydzielenie otrzymanych aglomeratów metodami fizycznymi bądź fizykochemicznymi.

Jedną z metod aglomeracji cząstek wysokodispersyjnych zawieszin jest metoda aglomeracji olejowej. Opiera się ona na prostych zależnościach, wynikających z równania Younga

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow} \cos \theta$$

gdzie θ jest kątem zwilżania mierzonym w fazie wodnej a σ_{os} , σ_{ws} , σ_{ow} są napięciami powierzchniowymi na granicach faz olej - ciało stałe, woda - ciało stałe i olej - woda.

W układzie dyspersyjnym, w którym występują sąsiadujące ze sobą trzy fazy: stała, olejowa i wodna, możliwe są trzy przypadki [1]:

1. jeżeli $\sigma_{os} > \sigma_{ow} + \sigma_{ws}$, ciało stałe znajduje się wewnątrz fazy wodnej,

2. jeżeli $\sigma_{sw} > \sigma_{ow} + \sigma_{os}$, ciało stałe znajduje się wewnątrz fazy olejowej,

3. jeżeli $\sigma_{ow} > \sigma_{os} + \sigma_{ws}$, lub jeżeli żadna wielkość napięcia między fazowego nie jest większa od sumy dwóch pozostałych, ciało stałe gromadzi się na powierzchni międzyfazowej olej - woda.

Rozpatrując najbardzień nas interesujący przypadek 3 można stwierdzić, że jeżeli $\sigma_{os} > \sigma_{ws}$, to cząstka ciała stałego w większej swej części pozostawać będzie w fazie wodnej.

Jeżeli $\sigma_{os} < \sigma_{ws}$, wówczas cząstka ciała stałego pozostawać będzie w fazie olejowej.

Na rysunku 1 w sposób poglądowy (2) przedstawiono konsekwencje wynikające z powyższych rozważań.

Powierzchnia olejofobowa			Powierzchnia olejofilna
$\theta_{w/o} = 0^\circ$	$\theta_{w/o} \approx 45^\circ$	$\theta_{w/o} \approx 135^\circ$	$\theta_{w/o} \approx 180^\circ$
Brak kontaktu	Flotacja olejowa	Aglomeracja olejowa	Ekstrakcja
1	2	3	4

Rys. 1. Schematyczny obraz oddziaływania fazy olejowej z fazą stałą w układzie ciało stałe - woda - olej

W pracach Shergolda i Mellgrena [3,4,5] skoncentrowano uwagę na flotacji olejowej, stosując do tego celu izooktan z uwagi na małą gęstość. Wykazano, że używając techniki flotacji olejowej, przy zastosowaniu odpowiednich kolektorów i warunków flotacji, można flotować

drobne ziarna mineralne. Niemniej jednak wydaje się, że praktyczne aspekty, wynikające z tych badań będą miały ograniczone zastosowanie w procesach przemysłowych.

Znacznie większe nadzieje na szerokie zastosowanie przemysłowe, przedstawia przypadek aglomeracji olejowej. W odniesieniu do flotacji olejowej charakteryzuje się on znacznie mniejszym "zapotrzebowaniem" fazy organicznej; nie bez znaczenia jest również fakt, że w procesie tym znajdują przede wszystkim zastosowanie wyższe węglowodory o dużej lepkości, które poza walorami energetycznymi nie znajdują większego zastosowania.

Metoda aglomeracji olejowej w ostatnich latach rozwinęła się w postaci dwóch technik wzbogacania, - procesu Puddingtona [6-9] i procesu flotacji aglomeracyjnej. Wiele doniesień o pomyślnym rozwiązaniu wzbogacania drobnych ziarn mineralnych, zainicjowało podjęcie badań w zakresie wzbogacania barytu z frakcji mułowych odpadów z procesu przeróbki krajowej rudy barytowej.

Badania własne

Materiały. Nadawę do badań procesu aglomeracji stanowił techniczny odpad mułowy z procesu klasyfikacji młewa pobrany z odстойników Dorra w Zakładzie POLIFARB Złoty Stok. Odpad ten poddano dodatkowo klasyfikacji (z dodatkiem dyspergatora szkła wodnego w ilości 500g/t) w celu wydzielenia większych ziarn mineralnych powyżej 20 μ m. Droga tą wydzielono z materiału surowego około 50% wagowych frakcji mułowej. Tak otrzymany materiał przechowywano w postaci zawiesiny wodnej o zagęszczeniu 10,2% wagowych. Wyniki analizy sedymentacyjnej^{x)} oraz zawartość fluorytu i barytu podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Frakcja μ m	Udział %	BaSO ₄ %	CaF ₂ %
20	5,6		
10 - 20	10,9		
5 - 10	16,4		
2 - 5	18,2		
2	48,9		
	100,0	63	4,1

^{x)} Obliczenia wykonano przy założeniu gęstości fazy stałej równej gęstości barytu.

Jako odczynniki olejofilizujące baryt zastosowano tradycyjne dla tego minerału zbieracze flotacyjne - kwas olejowy, olejan sodu, siarczanol, sulfobursztynian olejowy oraz dodecylofenylosulfonian sodu. Odczynniki te dozowano w postaci 0,1% roztworów wodnych, za wyjątkiem kwasu olejowego, który dozowano w postaci 0,1% roztworu w izooktanie. Jako odczynniki regulujące (podwyższające stabilność zawiesiny i depresgujące fluoryt) stosowano szkło wodne, kwas taninowy, kwas cytrynowy oraz węglan sodu - wszystkie w postaci roztworów 0,5%.

Metodyka. Badania procesu aglomeracji olejowej barytu wykonano na prostym zestawie aparaturowym składającym się z rozdzielacza szklanego o pojemności 150 ml oraz zanurzonego w nim mieszadła skrzydełkowego. Warunki hydrodynamiczne (kąt nachylenia łopatek, głębokość ich zanurzenia oraz szybkość obrotowa) zostały tak dobrane, aby zapewnić ruch wirowy ziarn wraz z jednoczesnym energicznym przemieszczaniem się zawiesiny w płaszczyźnie pionowej. Zapewnia to uzyskanie w trakcie doświadczeń dużej jednorodności układu dyspersyjnego. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono przy zachowaniu stałości warunków hydrodynamicznych. Do badań stosowano każdorazowo jednakową objętość starannie wymieszanego materiału mułowego (100 ml). Materiał ten był stosunkowo mało stabilny; po krótkim czasie pojawiła się wyraźna granica mętności. Dlatego też etapem poprzedzającym proces aglomeracji było zregulowanie dyspergowanie zawiesiny przy pomocy szkła wodnego, kwasu taninowego i cytrynowego, bądź też mieszanin tych związków. Nadawę mieszano w rozdzielaczu z dyspergatorem przez 5 min, następnie dodawano odpowiednią ilość kolektora i mieszano ponownie 5 minut. Następnie dodawano 15 ml izooktanu i mieszano 1 minutę, po czym mieszaninę przez 5 minut pozostawiano dla rozdzielenia się faz. Po oddzieleniu dolnej warstwy zawiesiny wodnej dodawano trzykrotnie po 100 ml wody destylowanej i mieszano po 30 s celem wydzielania drobnych cząstek mułów zakludowanych przez powstałe flokuły, lub też znajdujące się w warstwie wodnej pomiędzy flokułami. Następnie, po odpuszczeniu warstw wodnych, górną warstwę flokuł przenoszono na sączek filtracyjny, na którym oddzielono wodę zawartą między flokułami. Sączek suszono a następnie ważono wydzieloną substancję stałą.

Otrzymane rezultaty oraz omówienie wyników

Celem podjętych badań było rozpoznanie możliwości wzbogacania drobnych ziarn barytowych oraz wytypowanie odpowiednich warunków - rodzaju zbieracza oraz depresora. Przyjęty sposób wykonywania badań w stosunku do metod opisanych w cytowanej literaturze [3,9,10] cechuje się dużą prostotą oraz umożliwia szybkie wykonywanie doświadczeń. Zalet tych pozbawiona jest przede wszystkim metoda Puddingtona, w której zasadniczym problemem jest wydzielenie minerału z fazy ciężkiego oleju. Wydaje się, że obserwacje poczynione w trakcie wykonywania pracy pozwalają uzasadnić przyjętą nazwę - procesu aglomeracji olejowej.

Jeżeli do stabilnej zawiesiny szlamu dodano odpowiednią porcję odczynnika zbierającego, zaobserwowano, że następuje flokulacja zdyspergowanego materiału, przy czym w większości przypadków, zjawisko to ma charakter selektywny, tzn. nie obserwuje się wystąpienia granicy mętności. Otrzymane flokuły posiadają jednak małe rozmiary (ok. 0,1 mm) i są stosunkowo mało trwałe; łagodne mieszanie powoduje ich rozpad. Dodanie do takiego układu izooktanu w ilości 1 ml oraz energiczne wymieszanie pociąga za sobą powstanie agregatów o rozmiarach rzędu 0,5 i więcej mm, szybko tonących w zawieszynie. Część tych agregatów, w warunkach doświadczenia, gdzie w zawieszynie dyspergowane jest również powietrze, wynoszona jest na powierzchnię, z której po krótkim czasie, po uwolnieniu się od pęcherzyków gazu, ponownie tonie. Dalsze zwiększenie udziału fazy olejowej prowadzi do powiększania się rozmiarów flokuł, które przy ilości ok. 5 ml izooktanu prawie w całości znajdują się na powierzchni. Niemniej jednak w procesie czyszczenia tak otrzymanego "koncentratu", w którym występuje obniżenie stężenia związku powierzchniowo czynnego w fazie wodnej, objętość powietrza zaglomerowana z tymi flokułami wyraźnie spada; flokuły te szybko toną. Dlatego też w opisanych doświadczeniach stosowano taką ilość izooktanu (16 ml), która zabezpieczała pełne wyniesienie minerału użytecznego na powierzchnię. Objętość górnej zflokulowanej warstwy wynosiła 40-45 ml. Po trzech kolejnych płukaniach wielkość ta nie ulegała zmianom i obserwowano bardzo wysoką stabilność tego układu. Pozostawienie go w przeciągu czasu kilku dni nie powodowało rozdziału faz. Po przeniesieniu tego układu na sączonego filtracyjnego następowo szybkie odsączenie wody z przestrzeni między flokułami. Objętość wydzielonej wody wynosiła 20-25 ml. Pomiarzy przewodnictwa elektrycznego tak otrzymanego płacka filtracyjnego wykazały, że ośrodek

kciem rozpraszającym pozostaje dalej faza wodna. Po upływie czasu kilku do kilkunastu minut obserwowano wydzielenie się z tego układu wolnego, nie zawierającego fazy stałej, oleju. Pomiar, przewodnictwa elektrycznego wykazały, że zachodzi zjawisko inwersji emulsji. Proces ten można było inaczej przyspieszyć mieszając bądź wstrząsając emulsję. Otrzymany, po odlaniu wolnego izooktanu materiał o konsystencji gęstego ciasta, po przeniesieniu na bibulkę filtracyjną, wydzielał dalej fazę olejową. Po powierzchniowym osuszeniu go oznaczono zawartość w nim fazy stałej; wielkość ta wynosiła 82-88% wagowych.

W przypadku, gdy mieszaną badany szlam z izooktanem, bez obecności zbieracza obserwowano w tym układzie zjawisko powstawania nietrwałej emulsji olej - woda, stabilizowanej przez cząstki stałe. Emulsja ta szybko rozwarstwiała się, po oddzieleniu zawiesiny wodnej oznaczono wyniesienie, które wynosiło 2-5%.

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 2-5.

T a b e l a 2

Wyniki aglomeracji olejowej przy zastosowaniu jako zbieracza olejanu sodu i kwasu olejowego

Ip.	Warunki	Rodzaj frakcji	Wychód	Zawartość CaF_2	Zawartość BaSO_4	Uzysk CaF_2	Uzysk BaSO_4
			%	%	%	%	%
1	Olejan sodu - 250 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,6	K	16	3,6	89,0	14,0	22,6
		O	84	4,2	58,0	86,0	77,4
2	Olejan sodu - 500 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,7	K	52,9	4,1	89,6	52,9	75,3
		O	47,1	4,1	33,0	47,1	24,7
3	Olejan sodu - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t pH = 8,0	K	52,7	4,8	88,0	61,7	73,6
		O	47,3	3,3	35,1	38,3	26,4
4	Kwas olejowy - 500 g/t pH = 7,9	K	47,2	5,6	85,5	64,5	64,1
		O	52,8	3,1	42,9	35,5	35,9
5	Kwas olejowy - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t pH = 7,8	K	55,2	5,4	88,1	72,7	77,2
		O	44,8	2,5	32,1	27,3	22,8
6	Kwas olejowy - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t pH = 9,6	K	48,4	5,9	87,0	69,7	66,8
		O	51,6	2,4	33,2	30,3	33,2
7	Kwas olejowy - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K	55,6	5,1	87,0	69,0	76,8
		O	44,4	2,9	23,9	31,0	23,2

T a b e l a 3

Wyniki aglomeracji olejowej przy zastosowaniu jako zbieracza

siarczanolu N-2.

Lp.	Warunki	Rodzaj frakcji	Wychód %	Zawartość CaF ₂ %	Zawartość BaSO ₄ %	Uzysk CaF ₂ %	Uzysk BaSO ₄ %
1	Siarczanol - 500 g/t pH = 7,8	K O	45,1 54,9	1,2 6,5	93,0 38,4	13,2 86,8	66,6 33,4
2	Siarczanol - 500 g/t szkło wodne - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t pH = 9,8	K O	43,7 56,3	1,5 6,1	92,9 39,7	16,0 84,0	64,5 35,5
3	Siarczanol - 500 g/t kwas taninowy - 250 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K O	52,6 48,4	1,2 7,2	89,7 34,5	15,1 84,9	73,5 26,5
4	Siarczanol - 500 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K O	53,3 46,7	0,9 7,8	93,0 28,8	11,7 88,3	78,7 21,3

T a b e l a 5

Wyniki aglomeracji olejowej przy zastosowaniu jako
zbieracza dodecylofenylosulfoniannu sodu D.F.S.

Lp.	Warunki	Rodzaj frakcji	Wychód %,	Zawartość CaF ₂ α %	Zawartość BaSO ₄ α %	Uzysk CaF ₂ ε %	Uzysk BaSO ₄ ε %
1	D.F.S. - 100 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K 0	5 95				
2	D.F.S. - 250 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K 0	11 89	0,8	.		
3	D.F.S. - 500 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,3	K 0	51,1 48,9	0,6 7,8	94,3 30,5	7,5 92,5	76,4 23,2
4	D.F.S. - 500 g/t szkło wodne - 500 g/t kwas taniowy - 500 g/t pH = 9,8	K 0	12,7 87,3	3,6 4,2	91,6 58,8	11,2 88,8	18,5 81,5
5	D.F.S. - 500 g/t szkło wodne - 500 g/t kwas taniowy - 500 g/t pH = 7,8	K 0	44,4 55,6	1,2 6,4	91,0 40,6	13,0 87,0	65,1 35,9
6	D.F.S. - 500 g/t szkło wodne - 500 g/t kwas cytrynowy - 500 g/t pH = 7,6	K 0	51,4 48,6	0,6 7,8	94,5 29,7	7,5 92,5	77,1 22,9

W tabeli 2 zamieszczono rezultaty aglomeracji przy zastosowaniu zbieraczy olejanu sodu i kwasu olejowego. Można zauważyć, że przy małych zużyciach olejanu sodu (250 g/t) wychód koncentratu jest niewielki. W przypadku tym obserwowano wydzielanie się oleju z fazy emulsyjnej. Zwiększenie ilości zbieracza do 500 g/t w sposób wyraźny zwiększyło wyniesienie koncentratu (z 16 do ok. 50%). Pomimo, że aglomerację prowadzono w obecności depresorów fluorytu, nie obserwuje się wpływu tych odczynników na uzyskane wyniki. Jakość koncentratów jest niska, otrzymany produkt nie posiada wartości przemysłowej.

Użycie jako zbieracza kwasu olejowego spowodowało pogorszenie jakości koncentratu. Obserwuje się znaczne wzbogacenie produktu we fluoryt; uzyski barytu i gluorytu w koncentracie są niemal identyczne.

Odnosząc uzyskane wyniki do pomiarów kąta zwilżania dla barytu i fluorytu w układzie minerał - roztwór oleinianu sodu - izooktan zamieszczone w pracy [11] można zauważyć dużą zgodność z roztworami teoretycznymi. W cytowanej pracy podano, że przy pH 7,5 kąt zwilżania dla fluorytu osiąga wartość 135° już przy stężeniu równowagowym oleinianu, wynoszącym 10^{-5} mol/l. Taką samą wartość dla barytu można uzyskać przy kilkukrotnym większym stężeniu.

W tabeli 3 zamieszczono wyniki uzyskane przy zastosowaniu jako zbieracza siarczanolu, który pod względem chemicznym stanowi mieszaninę siarczanowanych alkoholi oleocetylowego i rzepakowego. Zbieracz ten jest w procesie flotacji rudy barytowej selektywnym kolektorem dla barytu. W porównaniu z wynikami z tabeli 2 obserwuje się znacznie selektywniejsze działanie tego odczynnika w połączeniu z depresorami fluorytu. Otrzymane koncentraty posiadają stosunkowo wysokie zawartości barytu, niemniej jednak zawartość fluorytu przekracza granice dopuszczalne w normach (do 0,8% CaF_2). Najkorzystniejsze warunki rozdziału w badanych przypadkach osiągnięto stosując jako depresor kwas cytrynowy.

Wyniki aglomeracji olejowej uzyskane przy zastosowaniu sulfobursztynianu olejowego przedstawiono w tabeli 4. Ogólnie biorąc są one gorsze (znacznie wyższa zawartość fluorytu) od uzyskanych przy użyciu siarczanolu.

Stosunkowo najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu jako zbieracza dodecylofenylosulfonianu sodu - tabela 5.

Koncentraty otrzymane przy zastosowaniu kwasu cytrynowego [3] oraz kwasu cytrynowego w połączeniu ze szkłem wodnym [6] posiadają w pełni wartość handlową. Godnym podkreślenia jest stosunkowo wysoki uzysk barytu w koncentracie wynoszący 76-77%.

Podobnie jak w przypadku olejanu sodu zastosowanie do procesu aglomeracji zbieracza w ilościach mniejszych 100 i 250 g/t nie doprowadziło do agregacji ziarn. Porównując to z pomiarami kąta zwilżania dla układu baryt - roztwór siarczynu alkilowego - benzen, wykonywanymi przez Schulmana i Leję [12] możemy zauważyć, że mamy tutaj do czynienia z podobnym przypadkiem jak opisanym przy omawianiu tabeli 2. Wydaje się, że przypadek ten można określić mianem flotacji olejowej.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały pełną przydatność metody aglomeracji olejowej dla wydzielania barytu z frakcji mułowych odpadów pochodzących z klasyfikacji młwa. Uzyskano koncentraty barytowe o wysokiej jakości, przy czym uzysk barytu przekracza 75%. Najlepsze warunki przebiegu procesu selektywnej aglomeracji znaleziono przy użyciu jako zbieracza dla barytu - dodecylofenylosiarczynu sodowego wraz z zastosowaniem kwasu cytrynowego jako depresora fluorytu. Biorąc pod uwagę, że wielkość strat barytu w procesie przeróbki, wynikająca z ucieczki drobnych ziarn na stawy osadowe szacuje się na 10-20% ilości zawartej w nadawie, badania powyższe będą kontynuowane.

Kierunek dalszych badań, to zmniejszenie ilości oleju do wartości niezbędnie potrzebnej dla zajścia aglomeracji oraz znalezienie odpowiedniej metody wydzielania agregatów z mętów.

LITERATURA

- 1 REINDERS W., Die Verteilung eines suspendierten Pulvers oder eines Kolloidgelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Kolloidezeitschrift 13, s. 235-241, 1913.
- 2 KICHENER J.M., Wykłady.
- 3 MELLGREN O., SHERGOLD H.L., Method for recovering ultrafine mineral particles by extraction with an organic phase. Trans. Inst. Min. Metall. 75, C-267-68, 1966.
- 4 SHERGOLD H.L., MELLGREN O., Concentration of minerals at the oil-water interface: hematite - isooctane - water system in the presence of sodium dodecyl sulfate. Trans. Inst. Min. Metall. 78, C-121-132, 132, 1969.

- 5 SHERGOLD H.L., MELLGREN O., Concentration of hematite at the iso-octan - water interface with dodycelamine as a collector. Trans. Inst.Min.Metall. 80, C-60-68, 1971.
- 6 SIRIANNI A.F., CAPES C.E., PUDDINGTON J.E., Recent Experience with the spherical agglomeration process. Can.J.Chem.Eng. 47, s. 166-170, 1969.
- 7 SMITH H.M., PUDDINGTON J.E., Spherical agglomeration of barium sulphate. Can.J.Chem. 38, s. 1911-1916, 1960.
- 8 FARNAND I.R., SMITH H.M., PUDDINGTON I.E., Spherical agglomeration of solids in Liquid suspension. Can.J.Chem.Eng. 39, s. 94-97, 1961.
- 9 MEADUS F.W., PUDDINGTON I.E., The beneficiation of barite by agglomeration. C.J.M.Bull. 66, s. 123-126, 1973.
- 10 LAI R.W.M., FUERSTENAU D.W., Liquid - Liquid extraction of ultra-fine particles. Trans, AIME 241, s. 549-556, 1969.
- 11 SOBIERAJ S., Fluorite slimes project. Research Progress Report, Mineral Technology Royal School of Mines, Imperial College, University of London, June 1974.
- 12 SCHULMAN I.H., LEJA J., Control of contact angles at the oil - water - solid interfaces. Trans. Faraday Soc., 50, s. 598-605, 1954.