

Laboratoryjne i przemysłowe wzbogacanie barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa - Gorc

W artykule przedstawiono wyniki prac badawczych przeprowadzonych w Zakładzie Przerobczym Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie – Gorcach, dotyczących możliwości wykorzystania odpadów powstałych po flotacji rudy barytowej do produkcji koncentratów tego minerału. Wstępne wyniki analiz chemicznych pozwoliły stwierdzić, że materiał odpadowy charakteryzuje się zawartością siarczanu baru w granicach 25 - 45 % oraz znacznym stopniem uwolnienia składnika użytecznego. Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz flotacja w skali technicznej, z wykorzystaniem mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako kolektora dały pozytywne wyniki i pozwoliły na pełne, gospodarcze wykorzystanie dotąd bezużytecznych odpadów. Podczas flotacji laboratoryjnych otrzymywano koncentraty o zawartości siarczanu baru dochodzącej do 94 % z zadowalającym uzyskiem wynoszącym 55 %. Próba w skali technicznej pozwoliła na uzyskanie koncentratów o zawartości 95,6 % BaSO_4 z uzyskiem 70 %. Wyniki otrzymane podczas flotacji w skali laboratoryjnej i przemysłowej porównano w układzie Mayera - Tysona.

słowa kluczowe: baryt, flotacja, odpady, wzbogacanie

1. Wprowadzenie

Zakład Przeróbki Barytu w Boguszowie - Gorcach od chwili powstania do roku 1997 stanowił część organizacyjną Kopalni Barytu "Boguszów". W tym czasie wzbogacano tam rudę barytową i barytowo - fluorytową wydobywaną w kopalniach głębinowych w Boguszowie - Gorcach oraz Stanisławowie koło Jawora. Urobek z kopalni w Boguszowie charakteryzował się dużą zawartością siarczanu baru dochodzącą do 75% i rzadko spotykaną białością. Ruda z Zakładu Górniczego "Stanisławów" miała nieco gorsze parametry technologiczne. Zawartość siarczanu baru BaSO_4 wynosiła tam 50 - 70%, a fluorytu do 35%. Obecność związków żelaza nadawała tej rudzie barwę od różowej do brunatnej. Charakterystyczna była też duża zawartość minerałów ilastych. Dostarczana do Zakładu Przerobczego ruda barytowa wzbogacana była dwoma metodami: grawitacyjną z użyciem stołu koncentracyjnego oraz flotacyjnie.

Do flotacyjnego wzbogacania rud barytowych zaleca się stosowanie odczynników zbierających z grupy alkilosiarczanów, alkilosulfonianów lub kwasy tłuszczowe i ich mydła (Browning, Rampacek, 1964; Galios, Matis, 1992; Helbig i inni, 1998; Laskowski i inni, 1994; Markinakis, Shergold, 1985; Personage, Watson, 1982; Sobieraj, 1985; Yehia, 1997). W zależności od składu rudy stosuje się też odpowiednie depresory. Do depresji fluorytu najczęściej wykorzystuje się mieszaninę szkła wodnego z trójwartościowymi metalami (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3}), kwas cytrynowy (Eigeles, 1964; Sobieraj, 1975, Qi Liu, Laskowski i inni, 1994) lub inne metody, na przykład wstępne przygotowanie powierzchni minerałów przy pomocy ultradźwięków (Ślęczka, 1987). Technologia stosowana w Zakładzie Przeróbki Barytu w Boguszowie - Gorcach nie odbiegała od opisywanej w literaturze. Podczas flotacji barytu jako kolektor stosowano związek z grupy alkilosiarczanów o nazwie handlowej Siarczanol - N2, zaś do depresowania fluorytu używano kwasu cytrynowego. Wzbogacanie prowadzono w samoerujących maszynach flotacyjnych typu Mechanobr M-6. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymywano koncentrat barytowy o zawartości 92 - 97% BaSO_4 oraz odpady zawierające 25 - 45% BaSO_4 .

W roku 1997 podjęto decyzję o likwidacji obu kopalni barytu. Zakład Górniczy w Boguszowie został zatopiony podczas powodzi, natomiast podstawą do zaprzestania wydobywania w kopalni "Stanisławów" były zbyt wysokie koszty eksploatacji oraz zmniejszenie się rynków zbytu na wyroby

barytowe. W tym samym roku, z myślą o ratowaniu miejsc pracy w regionie o dużym bezrobociu, powołano do życia nowy podmiot gospodarczy o nazwie Zakład Przeróbczy Surowców Mineralnych Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością, który swoją działalnością objął dawny Zakład Przeróbki Barytu. Głównym celem przedsięwzięcia było takie obniżenie kosztów produkcji koncentratów barytowych, aby spełniony był warunek rentowności ekonomicznej. Stojąc przed, związaną z likwidacją kopalń, perspektywą braku surowca do produkcji, kadra inżyniersko - techniczna nowego podmiotu gospodarczego podjęła badania mające na celu opracowanie technologii, która zastąpiłaby rudę z zakładów górniczych, tanim, zgromadzonym w stawach osadowych materiałem, który stanowił odpad po flotacji rudy barytovej w poprzednich latach funkcjonowania Zakładu Przeróbczego. Odpad ten, w ilości około 110 tys. Mg, biorąc pod uwagę dotychczasowe zapotrzebowanie rynku na koncentraty barytowe, zabezpieczyłby funkcjonowanie Zakładu Przeróbczego przez okres około 6 lat. Celem tej pracy jest opisanie wyników badań, które zaowocowały opracowaniem technologii przeróbki tych odpadów i jej wdrożeniem do procesu produkcyjnego.

2. Przedmiot i metodyka badań

Nadawę do flotacji stanowiły odpady złożone w stawach osadowych złożone w stawach osadowych po byłej KB "Boguszów" w Boguszowie - Gorcach koło Wałbrzycha. Materiał ten zawiera średnio 25 - 45% BaSO₄ i 6 - 8% CaF₂ (Pradel, 1997). Wyniki analizy sitowej wykonanej za pomocą przesiewacza wibracyjnego firmy "Fritsch" przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Analiza sitowa i chemiczna próbek odpadów ze stawów osadowych użytych jako nadawa do wzbogacania

Table 1

Size and chemical analysis wastes taken from wastes pond and used as a feed for barite flotation

Klasa ziarnowa (mm)	Wychód γ , (%)	Suma wychodów $\Sigma\gamma$, (%)	Zawartość BaSO ₄ λ , (%)
+ 0,25	41,6	41,6	20,6
0,25 - 0,16	14,3	55,9	15,5
0,16 - 0,1	29,7	85,6	39,5
0,1 - 0,071	10,9	96,5	65,7
- 0,071	3,5	100,0	74,5
Nadawa z bilansu	100,0	-	32,3
Nadawa oznaczona	-	-	32,2

Flotacji z wykorzystaniem laboratoryjnej maszynki flotacyjnej typu "Mechanobr" produkcji IMN Gliwice poddano wyłącznie klasę ziarnową poniżej 0,160 mm. Po sporządzeniu zawiesiny o zagęszczeniu 200 lub 250 g/dm³ i dodaniu odczynników flotacyjnych nadawę mieszano przez okres trzech minut. Podczas testów laboratoryjnych stosowano szereg dostępnych na rynku zbieraczy oraz depresorów. Najlepsze wyniki uzyskano stosując w charakterze kolektora mieszaninę kwasu oleinowego i nafty oraz produkt o nazwie handlowej "Barfloton" jako spieniacz. Do depresji fluorytu użyto kwasu cytrynowego. W wyniku flotacji zasadniczej otrzymano koncentrat, który poddawano jednej lub dwóm flotacjom czyszczącym. Powstałe odpady łączono ze sobą. Z uzyskanych produktów przygotowywano próbki, w których zawartość BaSO₄ oznaczono metodą gamma - absorpcyjną, do

czego wykorzystano izotopowy miernik gęstości typu MZB-2 produkcji IBJ w Świerku lub metodą wagową szczegółowo opisaną w PN-77/C-84088.10. Bardziej szczegółowe omówienie metodyki badań przedstawiono w innej pracy (Pradel, 1999).

Badania laboratoryjne wykonali pracownicy Laboratorium Analitycznego Zakładu Przeróbki Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach pod kierunkiem inż. A. Sokołowskiej i mgr A. Jagodzińskiej.

3. Rezultaty badań i omówienie wyników

Wyniki analizy sitowej przedstawione w tabeli 1 pokazują, że klasy ziarnowe +0,160 i -0,160 mm zawierają po około 50% ogólnej masy próbek, przy czym klasa +0,160 mm charakteryzuje się znacznie mniejszą zawartością BaSO₄. Ponieważ dotychczasowe doświadczenia technologiczne wskazują na bardzo słabe wzbogacanie się tej klasy ziarnowej w procesie flotacji, za celowe uznano poddanie nadawy mieleniu w celu lepszego uwolnienia BaSO₄ w klasie ziarnowej + 0,160 mm.

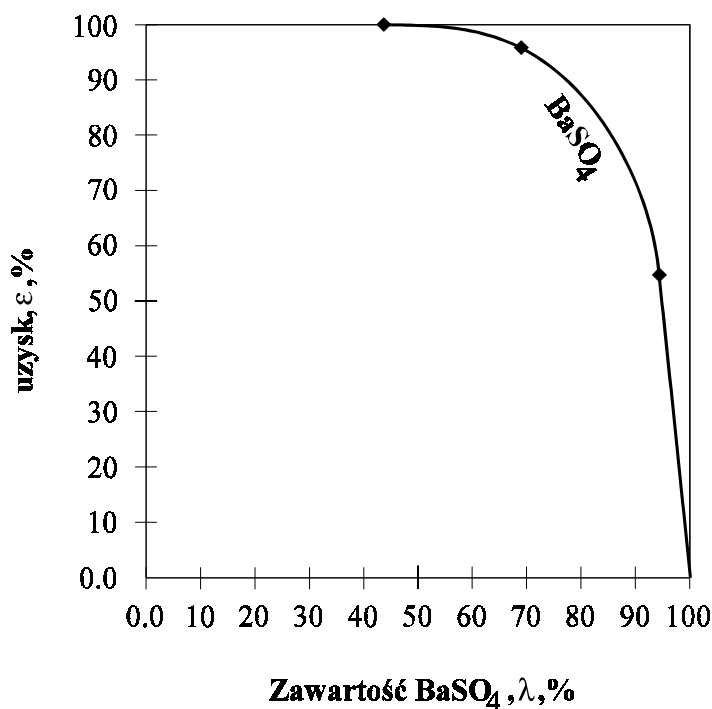
Pozytywne wyniki flotacji z użyciem mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako zbieracza spowodowały większe zainteresowanie prowadzących badania tym kolektorem i przeprowadzenie szeregu testów laboratoryjnych mających na celu optymalizację warunków (pH flotacji, ilość odczynników) przebiegu procesu. Ostatecznie otrzymano koncentrat zawierający 94% BaSO₄ przy uzysku 54,9%. Szczegółowy bilans najlepszej flotacji barytu oraz sporządzoną dla niej krzywą wzbogacania Mayera przedstawiono na rysunku 1.

Rysunek 1

Wzbogacanie odpadów barytowych, $\alpha = 43,4 \% \text{ BaSO}_4$

Figure 1

Concentration curve of flotation of baryte wastes, $\alpha = 43,4 \% \text{ BaSO}_4$



Na podstawie wyników flotacji laboratoryjnych przeprowadzono próbę w skali technicznej. Zasadniczą częścią instalacji był zespół 10 dwukomorowych, samoaerujących maszyn flotacyjnych typu Mechanobr - M6 o pojemności celi 2,8 m³. Flotację w skali technicznej przeprowadzono, podobnie jak testy laboratoryjne, stosując schemat: flotacja zasadnicza i dwie flotacje czyszczące. Pozostałe urządzenia ciągu technologicznego były identyczne, jak stosowane do flotacji rudy barytowej. Wyniki otrzymane podczas próby w skali technicznej przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wyniki przemysłowej flotacji odpadów barytowych przy zastosowaniu kwasu oleinowego 180 g/Mg, nafty 1000 g/Mg, kwasu cytrynowego 750 g/Mg, pH 6 - 7

Table 3

Results of plant scale flotation of baryte wastes with oleic acid 180 g/Mg, kerosene 1000 g/Mg, citric acid 750 g/Mg, pH 6 - 7

Produkt	Wychód γ, (%)	Zawartość BaSO ₄ λ, (%)	Uzysk BaSO ₄ ε, (%)
Koncentrat	26,3	95,6	70,3
Odpad	73,7	14,4	29,7
Nadawa z bilansu	100,0	35,7	100,0
Nadawa oznaczona	100,0	35,8	-

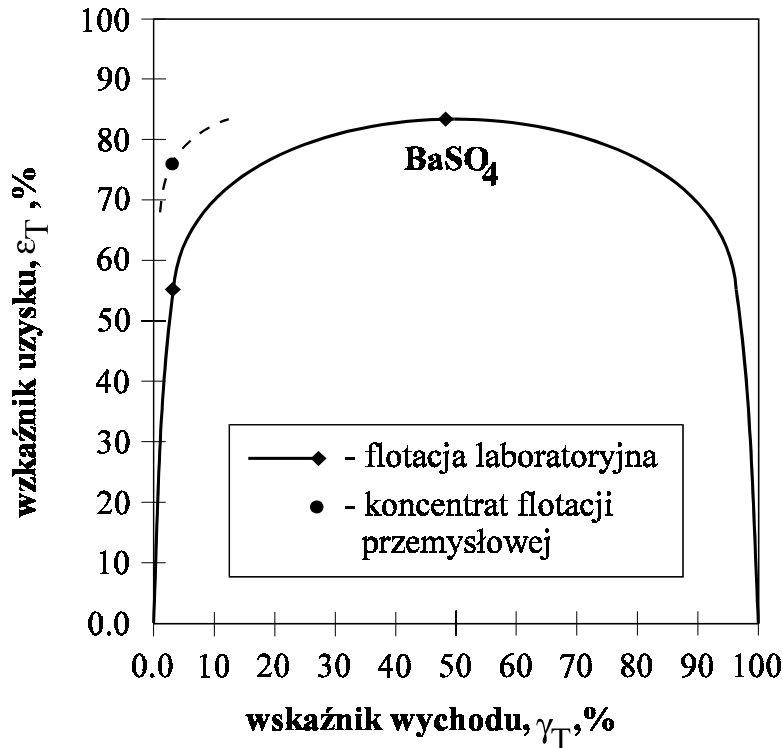
Aby porównać jakość wzbogacania w warunkach przemysłowych z wynikami flotacji laboratoryjnych, co odbywało się przy różnych zawartościach siarczanu baru w nadawie, wartości wychodów poszczególnych produktów i uzyski BaSO₄ dla obu procesów przedstawiono w układzie Mayera - Tysona (1990).

Rysunek 2

Porównanie wyników flotacji przemysłowej i flotacji w skali laboratoryjnej przy użyciu krzywej Mayera - Tysona

Figure 2

Comparison of plant scale concentration results with laboratory flotation using Mayer - Tyson curve



Analiza wyników przedstawionych na rysunku 2 pozwala stwierdzić, że dla tej samej wartości wskaźnika wychodu wynoszącej na przykład $\gamma_T = 2,8$ % podczas flotacji laboratoryjnej otrzymano wskaźnik uzysku $\varepsilon_T = 52$ %, zaś podczas flotacji w skali przemysłowej $\varepsilon_T = 76$ %. Zawartość $BaSO_4$ w produktach wynosiła wtedy odpowiednio około 94 % i 95,6 %. Pozwala to wyciągnąć wniosek, że parametry wzbogacania podczas flotacji w skali przemysłowej były nieco lepsze niż w warunkach laboratoryjnych. Dzięki właściwościom krzywych Mayera - Tysona otrzymane wartości wychodu i uzysku można było porównać pomimo różnej zawartości siarczanu baru w nadawie.

Pozytywne wyniki uzyskane podczas próby w skali technicznej doprowadziły do podjęcia produkcji koncentratów barytowych wyłącznie w oparciu o odpady poflotacyjne zgromadzone w stawach osadowych. W chwili obecnej przez flotacyjne wzbogacanie tego materiału otrzymuje się koncentraty barytowe spełniające wszystkie wymagania normy PN-83/C/84088, API i OCMA. Miesięczna produkcja koncentratów barytowych otrzymywanych w oparciu o odpady poflotacyjnych wynosi około 300 Mg, co stanowi 100% produkcji całkowitej.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone w Zakładzie Przeróbczym Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach badania w skali laboratoryjnej i technicznej wykazały, że możliwe jest wykorzystanie odpadów powstałych po wcześniejszej flotacji rudy barytowej do otrzymywania wysokojakościowych koncentratów barytowych. W wyniku procesu przeróbczego otrzymuje się koncentraty barytowe zawierające do 97% $BaSO_4$ z uzyskiem wynoszącym 70%. W pełni potwierdzono także przydatność mieszaniny kwasu oleinowego i nafty jako kolektora oraz kwasu cytrynowego w charakterze depresora fluorytu. Nafta, użyta w procesie jako kolektor apolarny, charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością w wodzie (Laskowski, 1969). Właściwość ta sprawia, że tworzy ona w roztworach wodnych emulsje i nie ulega adhezji do powierzchni hydrofilnych, płonnych, ziaren mineralnych. Gdy ziarna minerałów wykazują pewną hydrofobowość, możliwe jest przytwierdzenie się do nich olejów związków niejonowych, co czyni je wysoce hydrofobowymi i jest powodem dobrej flotowalności (Laskowski, 1969; Eigeles, 1952). Ponadto związek niejonowy, jakim jest nafta może łączyć się z kolektorem jonowym, na przykład z kwasem oleinowym (HOI), i wykorzystywać go w charakterze "pośrednika" umożliwiającego połączenie się zbieracza niepolarnego z powierzchnią hydrofobizowanego ziarna mineralnego. Rezultatem tego procesu jest zmniejszenie zużycia zbieracza oleinowego i zwiększenie jego hydrofobizującego działania na flotowane minerały. (Eigeles, 1952; Gaudin, 1963; Mitrofanow, 1967). Dzięki zwiększeniu siły przytwierdzenia ziarna mineralnego do pęcherzyka powietrza, a tym samym trwałości połączenia agregatu ziarno mineralne - pęcherzyk powietrza, kolektory niejonowe poprawiają flotowalność ziaren dużych (Laskowski, 1969). Z uwagi na te właściwości, niższą cenę oraz dostępność nafty w handlu, zastosowanie tego odczynnika w procesie produkcyjnym przyniosło efekt w postaci obniżenia kosztów produkcji.

5. Podziękowania

Autor składa serdeczne podziękowania pracownikom Zakładu Przeróbczego Surowców Mineralnych Spółka z o.o. w Boguszowie - Gorcach za przeprowadzenie badań laboratoryjnych i pomoc w przeprowadzeniu próby w skali przemysłowej oraz profesorowi J. Drzymale i doktorowi A. Łuszczkiewiczowi za konsultacje oraz krytyczną analizę artykułu.

6. Literatura

Browning J.S., Rampacek. C., 1964. Flotation of complex barite - fluorspar ores.

VII International Mineral Processing Congress. Gordon and Breach Publ., New York, 221 - 226

Eigeles M.A., 1952. Wzbogacanie niemetalicznych kopalin użytecznych. Promstomizdat, Moskwa, (w języku rosyjskim)

Eigeles M.A., 1964. Podstawy flotacji minerałów niesiarczkowych. Nedra, Moskwa. (w języku rosyjskim)

Filkenstein N.P., 1989, Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. Transactions IMM, 98, 157 - 175.

Gallios G.P., Matis K.A., 1992. Flotation of salt - type minerals. *Innovations in Flotation Technology*, Kluwer Academic Publishers, 208, 357 - 382.

Gaudin S.M., 1963. *Flotacja*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.

Helbig C., Baldauf H., Mahnke. J, Stöckelhuber K.W., Schulze H.J., 1998. Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures. *International Journal of Mineral Processing*, 53, 135 - 144, Elsevier, Amsterdam.

Laskowski J., 1969. *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.

Laskowski J.S., Nyamekye G.A., 1994. Colloid chemistry of weak electrolyte collectors: the effect of conditioning on flotation with fatty acids. *International Journal of Mineral Processing*, 40, 245 - 256, Elsevier, Amsterdam.

Markinakis K.I., Shergold H.L., 1985. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. *International Journal of Mineral Processing*, 14, 161 - 176, Elsevier, Amsterdam.

Mitrofanow.S.I., 1967. *Flotacja selektywna*. Nedra, Moskwa (w języku rosyjskim)

Personage P., Watson D., 1982. Surface texture, slime coating and flotation of some industrial minerals. XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, Canada.

Pradel K., 1997. Opis zmian w procesie wzbogacania flotacyjnego spowodowanych wprowadzeniem nowej technologii. Część technologiczna. Materiały wewnętrzne ZPSM Spółka z o.o. w Boguszowie - Górcach.

Pradel K., 1999. Badanie laboratoryjne wzbogacania barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa - Górc. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN* Nr 15. Zeszyt specjalny. (Praca przyjęta do druku).

Schade S., Schubert H., 1991. Adsorption mechanism of N - acyl - N - methylaminocarbon acids in the flotation of sparingly soluble salt - type minerals. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 217 - 219.

Sobieraj S., 1975. Badanie procesu flotacji rudy barytowo fluorytowej ze Stanisławowa. *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin*, 9, 133-148.

Sobieraj S., 1985. Badanie procesu flotacji krajowych rud barytowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 135, 27-45.

Ślęczka S., 1987. Effects of an ultrasonic field on the flotation selectivity of barite from a barite - fluorite - quartz ore. *International Journal of Mineral Processing*, 20, 193 - 210, Elsevier, Amsterdam.

Tyson D., Drzymala J., Wheelock T.D., 1990, Iowa State University, Materiały niepublikowane; szczegółowy opis transformacji Tysona w języku polskim znajduje się w pracy : Bigosiński J., 1998, Praca Doktorska, Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej.

Qi Liu , Laskowski J.S.,Ye Li, Wang D., 1994. Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption. International Journal of Mineral Processing, 42, 251 - 266, Elsevier, Amsterdam.

Yehia A., 1997. Effect of hydrocarbon chain configuration on the surface activity of fatty acids - effect of solution pH. Afinidad, LIV (470), 315 - 319.

Abstract

Krzysztof Pradel

Technical University of Wrocław, Institute of Mining Engineering
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

Laboratory and industrial beneficiation of barite wastes from Boguszow - Gorce, SW Poland

The wastes accumulated during beneficiation of barite ore from Boguszów and Stanisławów (Poland) mines by flotation between 1972 and 1997 were subjected to flotation with mixture of oleic acid and kerosene as collector and citric acid as gangue mineral depressant. Barite concentrates, containing 94 % BaSO₄ with 55 % recovery starting with 43,4 % BaSO₄ in the feed in the laboratory tests were obtained. Industrial trial carried out with 35,7 % BaSO₄ in the feed of wastes provided even better results since 95,6 % BaSO₄ concentrates with 70 % recovery were produced. Presently 300 Mg per month of barite concentrates are being produced in the plant.