

Zygmunt SADOWSKI *

Janusz SUŁKOWSKI **

ODZYSK MAGNEZYTU Z ODPADÓW SKAŁ MAGNEZOWYCH

Zweryfikowano dwie metody flotacji magnezytu pochodzącego z odpadów eksploatacyjnych. W pierwszym wariantcie zastosowano kolektor kationowy Hoe F 3469 łącznie z odczynnikami apolarnymi dla flotacji krzemionki i krzemianów. Przeprowadzona optymalizacja zużycia tych odczynników pozwoliła na uzyskanie produktu o zawartości powyżej 95 % $MgCO_3$ z wydajnością $70\% \pm 5\%$. Drugi wariant oparty o bezpośrednią flotację magnezytu za pomocą kolektora anionowego, nie przyniósł pozytywnych wyników.

1. Wprowadzenie

Magnezyt stanowi cenny surowiec przemysłowy, który znajduje główne zastosowanie w hutnictwie do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych oraz w budownictwie - do wyrobu cementu Sorela. Dolny Śląsk jest jedynym regionem w Polsce, w którym występują eksploatowane złoża magnezytu /Kozłowski 1975/. Górnicza eksploatacja tych złóż doprowadziła do nagromadzenia znacznej ilości odpadów. Znane są następujące zwałowiska tych odpadów /Hudyma 1987/: w Sobótce-15tys.t., w Wirach-ca 6mln.t., oraz dwie hałdy w rejonie Braszowic-Grochowej ca 4mln.t. Obecnie odpady magnezowe w Sobótce i w Braszowicach stanowią surowiec do produkcji nawozów magnezytowych znanych jako "Rolmag 40" i "Rolmag 25".

Odpady z Wir, które stanowią serpentynity z przerostami magnezytu, były analizowane pod kątem przydatności ich dla potrzeb rolnictwa /Sułkowski 1983/. Celem niniejszej pracy były próby odzysku magnezytu z odpadów

* - Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiałtków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.

** - Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi "Cuprum" Wrocław

w Wirach. Odzysk ten został oparty o metodę flotacji, w której zastosowano dwa warianty; flotacja przy użyciu kolektora kationowego i flotacja z zastosowaniem kolektora anionowego.

2. Pobranie próbek

Materiał do badań pobrano ze zwałowiska kopalni magnezytu w Wirach. Z tej płytkiej kopalni podziemnej wydobywany jest porcelanowo biały magnezyt bezpostaciowy, zbity. Występuje on w formie żył w serpentynitach świeżych jak również w serpentynitach zwietrzałych, które znajdują się w strefie przypowierzchniowej złoża. Próbkę pobrano metodą bruzdową przez wykonanie wciniek poczynając od korony hałdy do jej podstawy. Zachodnie zbocze opróbowano wykonaniem dwóch bruzd, a czoło - trzech bruzd. Łączna masa próbek wyniosła ca 200 kg.

3. Przygotowanie materiału do badań

Po wstępnym rozdrobnieniu materiału w kruszarce walcowej wydzielono trzy klasy ziarnowe: +2; -2 +0,75; -0,75 mm. Zawartość magnezytu w tych klasach wynosiła odpowiednio: 43,15 ; 45,28 ; 44,50% $MgCO_3$. Materiał o uziarnieniu powyżej 2 mm poddano dalszemu mieleniu i klasyfikacji na wąskie klasy ziarnowe. Każda klasa ziarnowa została poddana analizie mineralogicznej i chemicznej na zawartość magnezytu. Wyniki analiz podano w tablicy 1.

Tablica 1

Analiza mineralogiczna klas ziarnowych odpadów magnezowych z Wir

Klasa ziarnowa mm	Wychód %	Skład mineralogiczny, %					Ilość wolnych ziarn magnezytu, %	Zawartość magnezytu, %
		magnezyt	chalcedon + serp. zwietrz.	minerały żelaza	serpentynit świeży	inne krzemiany		
-2,0 + 0,75	20,57	55	36	2	5	2	65	45,28
-0,75 + 0,5	18,35	60	28	2	8	2	75	46,53
-0,5 + 0,315	12,89	58	22	2	15	3	86	46,03
-0,315 + 0,2	11,44	59	25	3	9	4	91	46,08
-0,2 + 0,1	2,42	48	35	2	14	1	92	40,75
-0,1 + 0,075	4,74	47	41	3	6	3	95	34,43
-0,075	29,59	41	50	5	2	2	95	34,79
Nadawa na flot.		60	32	-	2	6		49,74
-0,4 + 0,045								

Zamieszczone w powyższej tablicy dane wskazują, że przygotowanie nadawy flotacyjnej o zawartości powyżej 90% wolnych ziarn magnezytu, wymaga mielenia odpadów poniżej 0,315 mm. Jednocześnie zwraca uwagę zawartość węglanów w klasach drobniejszych, która jest około 10% niższa niż ma to miejsce w klasach gruboziarnistych. Do doświadczeń flotacyjnych wytypowano klasę ziarnową -0,4 +0,045 mm.

4. Odczynniki flotacyjne

W doświadczeniach flotacyjnych użyto kationowych kolektorów firmy Hoechst a mianowicie: Flotigan CA, Hoe F 3469 oraz chlorowodorek dodecylloaminy - odczynnik wykonany w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Bromek cetylotrójmetyloaminy produkcji firmy Aldrich Chemical Company /USA/ był również użyty jako kolektor flotacyjny. Kilka doświadczeń flotacyjnych zostało przeprowadzonych przy zastosowaniu anionowego kolektora o nazwie "TALACYT". Jest to odczynnik krajowy produkowany przez Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu, który stanowi mieszaninę wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Obok jonowych odczynników zbierających zostały użyte odczynniki apolarne takie jak nafta lub olej napędowy - produkty dostępne w handlu detalicznym, oraz n-oktanol, odczynnik o analitycznej czystości produkcji E. Merck AG w NRF. Odczynniki flotacyjne były dodawane do pulpy flotacyjnej w postaci emulsji wodnej.

5. Metodyka doświadczeń

Doświadczenia flotacyjne wykonano przy użyciu laboratoryjnej maszyny flotacyjnej wykonanej przez IMN na podstawie dokumentacji Instytutu Mechanobr. Flotację prowadzono w komorze flotacyjnej o objętości 400 cm³ przy zagęszczeniu nadawy wynoszącym 18,75% części stałych. Nadawę na flotację stanowiła klasa ziarnowa -0,4 +0,045 mm odpadów magnezytowych. Wodną emulsję odczynników flotacyjnych wykonano w homogenizatorze mechanicznym. Do 150 cm³ wody dodawano określoną ilość zbieracza kationowego, nafty lub oleju napędowego oraz n-oktanolu. Mieszaninę homogenizowano przez ca. 3 minuty w mieszadle o 7 tys. obrotów na minutę. Otrzymaną emulsję dodawano bezpośrednio do komory flotacyjnej z nadawą. Po dodaniu odczynników pulpa była kondycjonowana przez 3 minuty, po czym przeprowadzano flotację. W pierwszych doświadczeniach flotacyjnych odczynniki flotacyjne były do-

dawane w dwóch porcjach i były zbierane dwa koncentraty - K_1 i K_2 . Większość doświadczeń flotacyjnych przeprowadzono w ten sposób, że poddawano czyszczeniu koncentrat flotacji głównej otrzymując półprodukt - Pp. Zawartość węglanów w badanych produktach flotacji określono stosując metodę Geisslera /Struszyński 1962/. Metoda ta polega na rozłożeniu węglanów zawartych w próbce za pomocą gorącego stężonego kwasu solnego. Z ubytku masy próbki powstałej po rozłożeniu węglanów obliczano procentową zawartość węglanów w próbce. Dokładność metody Geisslera jest rzędu 1%, a ponieważ zawartość kalcytu i dolomitu w surowcu magnezytowym tego rejonu nie przekracza 1%, stąd można przyjąć, że określona całkowita zawartość węglanów odpowiada zawartości magnezytu w analizowanej próbce.

6. Wyniki i dyskusja

Analiza danych literaturowych z zakresu wzbogacania rud magnezytowych /Baranowski 1967; Clemmer 1943; Dąbrowska i inni 1965; Drucker i inni 1939; Ivankovic 1976; Komler i inni 1972; Lekki i inni 1967/ oraz skład mineralny odpadów z Wir /Tab. 1/ wskazuje, że mogą istnieć dwa sposoby odzysku magnezytu. Sposób pierwszy nazwany flotacją odrotną, polega na wydzieleniu w formie koncentratu flotacyjnego wszystkich minerałów skały płonnej towarzyszących rudzie. Odpadem flotacyjnym w tej metodzie jest czysty magnezyt. Drugi sposób to bezpośrednia flotacja magnezytu za pomocą kolektora anionowego. W metodzie tej odpad stanowi krzemionka i krzemiany.

Testy flotacyjne rozpoczęto od sprawdzenia pierwszego wariantu procesu wzbogacania. Zastosowano kilka dostępnych kationowych odczynników zbierających w celu określenia, który z nich działa najskuteczniej. Doświadczenia były prowadzone przy naturalnym pH pulpy flotacyjnej, gdyż okazało się, iż pH nie miało dużego wpływu na wyniki procesu wzbogacania. Wyniki wstępnych testów flotacyjnych z różnymi kationowymi odczynnikami przedstawia Tablica 2.

Korzystny wpływ na wyniki flotacji odrotnej miało wprowadzenie obok kationowego kolektora wodnej emulsji oleju apolarnego. Jako odczynnik apolarny użyto naftę lub olej napędowy oraz alkohol oktanolowy /n-oktanol/. Wyniki testów flotacyjnych zestawiono w tablicy 3.

Tablica 2

Wpływ różnych kationowych zbieraczy na flotację krzemionki i minerałów krzemianowych z odpadów magnezytowych

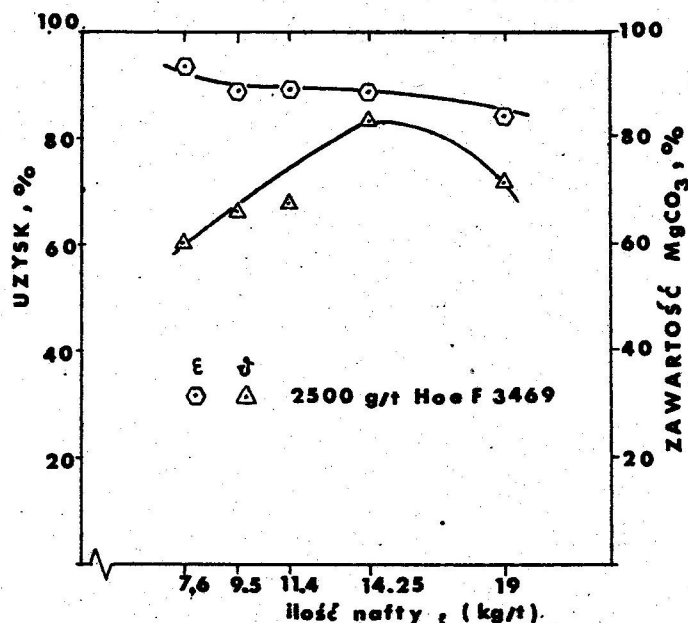
Warunki flotacji	Produkt	Wychód %/	Zawartość MgCO ₃ %/	Uzysk %/
Chlorowodorek dodecyl- loaminy 2,5 kg/t pH=8,6	K ₁	10,81	22,86	4,75
	K ₂	9,46	27,48	4,99
	O	79,73	58,97	90,26
Flotigan TA 2,5 kg/t pH=8,7	K ₁	8,9	30,48	5,08
	K ₂	10,8	27,11	5,48
	O	80,3	59,46	89,44
Bromek cetylotrójme- tyloaminy 2,5 kg/t pH=8,7	K	13,7	32,94	9,31
	O	86,3	50,93	90,69
Hoe F 3469 2,0 kg/t pH=8,7	K ₁	14,67	20,64	7,05
	K ₂	44,33	28,34	27,27
	O	44,00	64,11	65,68

Tablica 3

Wpływ oleju apolarnego oraz n-oktanolu na flotację krzemionki i minerałów krzemianowych z odpadów magnezytowych.

Warunki flotacji	Produkt	Wychód %/	Zawartość MgCO ₃ %/	Uzysk %/
Hoe F 3469 2,5 kg/t olej napędowy 12,35kg/t oktanol 2,2 kg/t	K	36	10,66	7,01
	Pp	28	51,13	26,90
	O	36	97,68	66,09
Hoe F 3469 2,5 kg/t olej napędowy 9,5kg/t oktanol 2,2 kg/t	K	42,67	14,28	11,56
	Pp	17,33	52,52	17,27
	O	40,00	93,74	71,17
Hoe F 3469 2,5 kg/t olej napędowy 11,4kg/t	K	23,38	14,39	6,35
	Pp	23,38	25,01	11,04
	O	53,24	82,19	82,61
Hoe F 3469 2,5 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t	K	32,39	11,26	6,67
	Pp	12,68	45,91	10,65
	O	54,93	82,28	82,68
Hoe F 3469 2,5 kg/t nafta 12,35kg/t oktanol 2,2 kg/t	K	50,00	15,08	14,67
	Pp	16,22	73,63	23,24
	O	33,78	94,45	62,09

W kolejnej serii doświadczeń zbadano wpływ ilości dodanego odczynnika apolarnego na proces flotacji odwrotnej odpadów magnezytowych. Jako odczynnik apolarny wybrano naftę. Na rysunku 1 pokazano zależność uzysku oraz zawartość magnezytu w odpadzie jako funkcję ilości dodanego odczynnika apolarnego. Ilość dodanego kationowego odczynnika Hoe F 3469 była stała podobnie jak pH zawiesiny.



Rys. 1. Wpływ ilości odczynnika apolarnego na wyniki flotacji odwrotnej odpadów magnezytowych.

Fig. 1. Influence of nonionic collector /kerosene/ on the magnesite wastes flotation.

Jak łatwo można zauważyć, zmiana ilości odczynnika apolarnego nie wpływa w sposób zdecydowany na uzysk flotacji, który oscyluje w przedziale 80 + 90%. Natomiast, zawartość magnezytu w odpadzie osiąga wyraźnie maksimum przy użyciu 14,25 kg/t nafty.

Wyniki wstępnych doświadczeń flotacyjnych wykazują, że trzy parametry mają istotny wpływ na efektywność procesu flotacji odwrotnej odpadów magnezytowych. Tymi parametrami są:

- ilość kationowego kolektora Hoe F 3469
- ilość oleju apolarnego - nafty lub oleju napędowego
- ilość wyższego alkoholu - n-oktanolu.

Powyższe stwierdzenie dało podstawę dla zastosowania metody Boxa Wilsona - czynnikowego planowania doświadczeń dla optymalizacji procesu flotacji / Lekki 1967/. Jako zmienne parametry procesu przyjęto używać wyżej wymienione ilości odczynników flotacyjnych. Wskaźnikiem jakości procesu był uzysk magnezytu w odpadach flotacyjnych. Obok uzysku podano również procentową zawartość magnezytu w tym produkcie.

W tablicy 4 przedstawiono kolejne etapy realizacji metody czynnikowego planowania doświadczeń, a mianowicie:

- warunki doświadczenia bazowego - wiersz 1,
- jednostki zmienności poszczególnych parametrów - wiersz 2,
- macierz planowania doświadczeń - wiersze 5 + 12,
- obliczone wartości współczynników regresji - wiersz 13,
- krok roboczy - wiersz 14,
- warunki doświadczeń zamierzonych - wiersze 15 + 19.

Z danych przedstawionych w tablicy 4 wynika, że w tym przypadku za pomocą jednego kroku otrzymano wyniki leżące w obszarze optimum. Ostatnią serię doświadczeń poświęcono sprawdzeniu drugiego sposobu flotacyjnego wzbogacania odpadów magnezytowych. Do doświadczeń użyto anionowego kolektora o nazwie "TALACYT". Podobnie jak odczynnik kationowy, talacyt był emulgowany razem z olejem apolarnym i oktanołem. Wodna emulsja odczynników była dodawana do pulpy flotacyjnej. Wyniki doświadczeń flotacyjnych przedstawia tablica 5.

Z porównania dwóch testowanych metod wzbogacania odpadów magnezytowych wyraźnie lepszą okazuje się metoda flotacji odwrotnej. Interesującym faktem jest wpływ odczynników depresujących /ligninosulfonian i kwas taninowy/ na proces flotacji bezpośredniej magnezytu. Jednakże, dokładne wyjaśnienie tego faktu będzie możliwe po dokonaniu dalszych badań co będzie tematem następnej pracy.

Tablica 4

Planowanie doświadczeń ekstremalnych dla flotacji odwrótej
odpadów magnezytowych.

Lp	Wskaźniki	Hoe F 3469 kg/t	Nafta kg/t	Oktanol kg/t	Uzysk %	MgCO ₃ %
1	Stopień podstawowy	2,5	10,4	3,3		
2	Jednostka zmienności	0,5	2,8	1,1		
3	Poziom wyższy	3,0	13,2	4,4		
4	Poziom niższy	2,0	7,6	2,2		
5	Doświadczenia I	+	+	+	92,06	59,70
6	2	+	+	-	88,91	70,07
7	3	+	-	+	88,77	66,23
8	4	+	-	-	77,40	84,72
9	5	-	+	+	89,23	80,92
10	6	-	+	-	86,64	82,20
11	7	-	-	+	89,33	71,80
12	8	-	-	-	84,39	71,82
13	Współczynnik b ₁	-0,36	2,1	2,756		
14	Krok roboczy	-0,18	5,88	3,03		
15	Pomiar zamierzony 1	2,3	16,3	6,3	88,99	82,93
16	-"- 2	2,1	22,2	9,3	83,11	88,69
17	-"- 3	1,9	28,7	12,3	88,00	82,12
18	-"- 4	1,7	34,6	15,3	91,88	66,79
19	-"- 5	1,5	40,5	18,3	94,82	59,08

Tablica 5

Flotacja odpadów magnezytowych kolektorem anionowym

Warunki flotacji	Produkt	Wychód %/	Zawartość MgCO ₃ %/	Uzysk %/
Talacyt 0,8 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t	K O	52,01 47,99	62,01 42,72	61,14 38,86
Talacyt 1,6 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t	K O	65,14 34,86	67,12 21,56	85,34 14,66
Talacyt 2,0 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t	K O	48,56 51,44	61,15 44,40	56,53 43,47
Talacyt 0,8 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t ligninosulfonian 1 kg/t	K ₁ Pp O	64,38 12,33 23,29	69,34 42,89 23,59	80,55 9,54 9,91
Talacyt 0,8 kg/t nafta 9,5 kg/t oktanol 2,2 kg/t kw. taninowy 1 kg/t	K ₁ Pp O	22,67 28,00 49,33	25,94 38,69 65,47	12,00 22,10 65,90

7. Wnioski

- Odpady magnezytowe pochodzące z hałdy w Wirach obok magnezytu zawierają: kwarc, serpentynit świeży i zwiędnięty, talk, chloryt oraz magnezyt wtórny.
- Zmieszanie odpadów magnezytowych poniżej 0,4 mm zapewnia prawie całkowicie /95%/ uwolnienie magnezytu od zrostów.
- Flotacja kwarcu i minerałów krzemianowych z odpadów magnezytowych doprowadza do powstania odpadów flotacyjnych zawierających powyżej 95% MgCO_3 z uzyskiem około 70%.
- Bezpośrednia flotacja magnezytu z odpadów magnezytowych przy zastosowaniu anionowego zbieracza nie przyniosła pozytywnych wyników.

8. Literatura

- Baranovskii I.N., Flotation beneficiation of semibratsk magnesite, Ogneupory, 12, /1967/, 17-19.
- Clemmer J.B., Doerner A. A., De Vaney F.D., Experimental flotation of Washington magnesite ores. Transactions AIME 153, /1943/, 547-556.
- Dąbrowska L., Iaskowski J., Sułkowski J., Flotacyjne wzbogacanie krajowych surowców talkowo-chlorytowych z okolic Wir. Przemysł Chemiczny 44, /1965/, 569-573
- Drucker A.E., Finch J.W., Concentration of low-grade magnesite ores by flotation. The State College of Washington Bulletin P-1, June, 1939.
- Hudyma I., Krajowe złoża i odpady magnezytowe, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 19, /1987/, 213-231.
- Ivankovic D., Koncentracija magnezita postupkom flotiranja iz jalovine so odlagalista separacije magnezita. "GOLES", Vatrostalni Materijali, 6, /1976/, Nr 1, 15-18.
- Komler M.A., Potapenko V.E., Study of the role of reagents in magnesite flotation, Ogneupory, 2, /1972/, 22-24.
- Kozłowski S., Surowce skalne Polski, Wydawnictwo geologiczne, W-wa-1975.
- Lekki J., Lupa Z., Laboratoryjne próby flotacji magnezytów jugosłowiańskich, praca niepublikowana.
- Lekki J., Zastosowanie metody Boxa-Wilsona do badań procesu flotacji. Fizykochemiczne problemy przeróbki mechanicznej kopalin, 1, /1967/
- Struszyński. Analiza ilościowa i techniczna" PWN, Warszawa 1962.

- Sułkowski J., Skazy magnezowe z Wir na Dolnym Śląsku jako surowiec dla potrzeb rolnictwa. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 15, /1983/.

ABSTRACT

Sadowski Z., Sułkowski J., 1988. Recovery of magnesite from magnesite wastes. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 97-106 (polish text).

This paper presents the results of two series of experiments regarding magnesite recovery from magnesite wastes in Wiry. The Hoe 3469 cationic collector together with kerosene and n-octanol were used for both silica and silicate mineral flotations. The "designed experimental investigation" method was used to determine the optimal parameters of flotation. At the optimal conditions, the magnesite recovery was $70 \pm 5\%$ with the content of $MgCO_3$ in the vicinity of 95 %. Finally, the flotation of magnesite with anionic collector Talacyt was investigated but unsatisfactory results were obtained.

Содержание

З.Садовски, Я.Сулковски, 1988. Извлечение магнезита из магнезитальных пород. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 97-106.

Проверены два метода флотации магнезита, полученного из хвостов горного производства. В первом варианте использовался катионный коллектор Ное F 3469 с применением аполярных реагентов для флотации кремнезема и силикатов. Выполненная оптимизация расхода реагентов позволила получать продукт с содержанием 95% $MgCO_3$ с производительностью $70 \pm 5\%$. Второй вариант, базирующий на непосредственной флотации магнезита, где использовался анионный коллектор, не дал положительных результатов.