ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980
Seria: GÓRNICTWO z. 107 Nr kol. 661

SŁAWOMIR SOBIERAJ, ANDRZEJ ŚLĄCZKA

OCENA MOŻLIWOŚCI FLOTACYJNEGO WYDZIELENIA CELESTYNU Z HAŁDY WYPAŁKÓW POSIARKOWYCH Z REJONU CZARKOWY

Streszczenie. Wykonano flotacje pianowe oraz olejowe badanego materiału przy użyciu następujących kolektorów: dodecylosulfonian sodowy, sulfobursztynian olejowy (Na) "Streminal", kwas olejowy oraz dodecyloamina. Uzyskane rezultaty wskazują, że badany materiał jest bardzo trudno wzbogacalny metodą flotacji z powodu złożonej budowy mineralogicznej.

Maksymalny stopień wzbogacenia koncentratu wynosi 4 przy stosunkowo niskim uzysku celestynu. W związku z tym rozpatrywany materiał w chwili obecnej nie może stanowić bazy surowcowej celestynu, wzbogaconego drogą flotacji.

1. Wstęp

Podjęcie nowej produkcji kineskopów dla telewizji kolorowej spowodowało konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości surowca-siarczanu strontu.

Częściowo udokumentowane zasoby tego minerału znajdują się w Polsce we wsi Czarkowy, położonej w widłach rzek Nidy i Wisły.

Na zasoby te składa się materiał znajdujący się w hałdach wypałków rud siarkowych, pochodzących z okresu XVII-XIX wieku, oraz z bardzo zróżnicowanych złóż skał wapienno-marglowych, położonych w płatach wschodnich i zachodnich tej miejscowości.

Celem niniejszej pracy było rozpoznanie możliwości wydzielenia koncentratu celestynowego drogą flotacji z materiału hałd wypałków posiarkowych.

2. Materiał użyty do badań

Pobrano średnią próbę materiału z hałdy w ilości około 10 ton, z czego dostarczono do laboratorium Instytutu Przeróbki Kopalin około 2 tony. Próbę tę uśredniono i skwartowano, uzyskując próbę laboratoryjną o wadze 50 kg. Obserwacje makroskopowe i mikroskopowe wykazały, że materiał ten pod względem składu mineralnego jest bardzo zróżnicowany i składa się głównie z silnie przeobrażonego termicznie i kawernistego wapienia, drobno krystalicznego gipsu, rozmieszczonego nieregularnie w próbie. Stwierdzono poza tym obecność dużych ilości łatwo rozmywalnych iłów i margli oraz pewnej ilości wolnej siarki. Badania mikroskopowe wykazały obecność niewiel-

kich ilości celestynu, który występuje w postaci ziarn o wielkości do 20 μm i skupiony jest głównie w skale wapiennej. W materiale tym stwierdzono obecność pewnych ilości rozpuszczalnych siarczków, które nadają badanemu materiałowi zapach siarkowodoru. Badany materiał rozpuszcza się częściowo w wodzie, dając roztwór nasycony o zawartości soli w ilości 6,2 g/litr. Wartość ta przekracza trzykrotnie stężenie, jakie można uzyskać w roztworze nasyconym gipsu. Kationem dominującym w substancji rozpuszczonej jest wapń. Wiadomo, że przy tak wysokich stężeniach soli wapniowej, proces selektywnego rozdziału minerałów, obecnych w badanej próbie, jest praktycznie niemożliwy. Dlatego też w pierwszym etapie pracy w celu zmniejszenia siły jonowej pulpy flotacyjnej, próbę rozmyto w wodzie, dzieląc ją następnie na frakcje + 0,2 mm (głównie kamień wapienny+gips) i -0,2 mm (głównie rozmywalne igły i margle).
Ilościowe dane tego rozdziału podano w tabeli 1.
Po wysuszeniu uzyskane frakcje zmielono na sucho do uziarnienia 90% poniżej 0,044 mm i używano do badań flotacyjnych, stosując oznaczenia: frakcja-0,2 mm jako nadawa I. i frakcja +0,2 mm jako nadawa II.

Tabela 1

Rozdział surowego materiału na drodze mokrej na frakcje +0,2 mm i -0,2 mm

	Wychód γ [%]	$SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk [%]	CaO [%]
Nadawa	100	6,0	610,38	100	-
+0,2	48,7	7,8	379,86	62,2	33,2
-0,2	45,2	5,1	230,52	37,8	24,1
części rozpuszczalne	6,1	0	0	0	-

3. Próby flotacyjnego wzbogacania

3.1. Metodyka wykonania badań

Badania flotacyjne przeprowadzono stosując dwie techniki pomiarowe, a mianowicie: flotację pianową oraz flotację olejową. W pierwszym przypadku posłużono się maszyną Mechanobr o pojemności celi 0,5 l stosując do prób naważkę nadawy w ilości 100 g. Flotacje olejowe wykonano natomiast w urządzeniu dyspergującym, stosując zagęszczenie mętów 100 g/l (naważka 10 g), a czynnikiem wynoszącym minerał był izooktan w ilości 5 cm^3. Doświadczenia wykonano przy użyciu wody wodociągowej, a jako regulatorów pH użyto HCl i NaOH. Otrzymany koncentrat trzykrotnie czyszczono.

3.2. Odczynniki flotacyjne

Przebadano szereg odczynników zbierających i dyspergujących, a wybór ich podyktowany był danymi literaturowymi.
Lista ich obejmuje:

zbieracze: dodecylosulfonian sodowy, sulfobursztynian olejowy, streminal, stremid, kwas olejowy, dodecyloamina,

depresory: szkło wodne, kwas taninowy, kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, chlorek strontu.

3.3. Metody analityczne

Analizy na zawartość strontu i wapnia wykonano stapiając próbki z sodą i po przeprowadzeniu ich do roztworu fotometrowano przy użyciu spektrofotometru absorpcji atomowej SP 2900 produkcji Pye Unicam.

4. Wyniki badań

4.1. Flotacja pianowa

Materiał nadawy I. i nadawy II. ze względu na bardzo dużą siłę jonową panującą w pulpie niezmiernie trudno ulega zdyspergowaniu. Zawiesina ulega koagulacji, co uniemożliwia uwolnienie ziarn celestynu od ziarn pozostałych minerałów, głównie kalcytu i gipsu. Dodatek szkła wodnego,sześciometafosforanu sodowego czy organicznego dyspergatora - dispexu, nie tylko że nie powoduje zdyspergowania zawiesiny, ale nawet zwiększa stopień jej koagulacji. Z tego względu do flotacji nie stosowano dodatku żadnych dyspergatorów. Flotacja pianowa przebiegała wolno z utworzeniem bardzo obfitej piany. Jedynie w przypadku zastosowania, jako zbieracza, kwasu olejowego pienienie jest mniejsze. Dodatek kwasu taninowego powoduje nie tylko depresję kalcytu, ale i celestynu,zarówno dla nadawy I. jak i nadawy II.

Obecność we flotowanym materiale dużej ilości gipsu,który jest w wodzie stosunkowo dobrze rozpuszczalny powoduje, że w pulpie otrzymuje się stan nasycenia roztworu gipsem, który krystalizuje następnie na ziarnach obecnych w pulpie minerałów, a więc i celestynu, pokrywając go warstwą uniemożliwiającą flotację.

Zawartość celestynu w uzyskanych koncentratach, jak również uzysk celestynu wskazują, że problem flotacyjnego wzbogacania celestynu jest problemem bardzo trudnym w przypadku nadawy pochodzącej z hałd posiarkowych. Wyniki flotacji przedstawiono w tabelach II- VI.

Dla pełniejszego rozeznania możliwości flotacyjnego wzbogacania celestynu w danym układzie mineralogicznym, przeprowadzono flotacje olejowe.

Tabela 2

Wyniki flotacji frakcjonowanej nadawy I

	Wychód γ [%]	Zawart. $SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk $SrSO_4$ [%]
K_1	15,0	6,4	96	19,1
K_2	10,5	6,0	63	12,6
K_3	8,0	6,2	49,6	9,9
O	61,0	4,8	292,8	58,4
R	5,5	0	0	0
Σ	100,0	5,0	501,4	100,0

Warunki: kwas olejowy 1000 g/t w trzech porcjach
terpineol 100 g/t w trzech porcjach
pH = 8,6.

Uwagi: małe szybkości flotacji, zawiesina skoagulowana nieselektywnie, piana silnie uwodniona.

K_1, K_2, K_3 - koncentraty,
O - odpad,
R - części rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 3

Wyniki flotacji frakcjonowanej nadawy I

	Wychód γ [%]	Zawart. $SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk $SrSO_4$ [%]
K_1	3,2	6,2	19,8	3,8
K_2	4,0	5,8	23,2	4,5
K_3	3,0	5,9	17,7	3,4
O	84,0	5,4	153,6	88,3
R	5,8	0	0	0
Σ	100,0	5,1	514,3	100,0

Warunki: kwas olejowy 1000 g/t w trzech porcjach
kwas taninowy 250 g/t
terpineol 100 g/t
pH = 9,8

Uwagi: bardzo mała szybkość flotacji, zawiesina tylko częściowo zdyspergowana, piana silnie uwodniona.

K_1, K_2, K_3 - koncentraty,
O - odpad,
R - części rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 4

Wyniki flotacji frakcjonowanej nadawy II

	Wychód γ [%]	Zawart. $SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk $SrSO_4$ [%]
K_1	9,8	9,4	92,1	11,8
K_2	7,2	8,0	57,6	7,4
K_3	8,0	8,2	65,6	8,4
O	72,5	7,8	565,5	72,4
R	2,5	0	0	0
Σ	100,0	7,8	780,8	100,0

Warunki: kwas olejowy 500 g/t w trzech porcjach
terpineol 50 g/t w trzech porcjach
pH = 8,8

Uwagi: mała szybkość flotacji, zawiesina niezdyspergowana, piana silnie uwodniona.

K_1, K_2, K_3 - koncentraty,
O - odpad,
R - części rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 5

Wyniki flotacji frakcjonowanej nadawy II

	Wychód γ [%]	Zawart. $SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk $SrSO_4$ [%]
K_1	3,6	10,6	38,2	5,0
K_2	4,2	11,2	47,0	6,1
K_3	4,8	9,4	45,1	5,8
O	85,2	7,5	639,0	83,1
R	2,2	0	0	0
Σ	100,0	7,7	769,3	100,0

Warunki: kwas olejowy 500 g/t w trzech porcjach
kwas taninowy 100 g/t
terpineol 50 g/t
pH = 9,6

Uwagi: bardzo mała szybkość flotacji, zawiesina słabo zdyspergowana, piana silnie uwodniona.

K_1, K_2, K_3 - koncentraty,
O - odpad,
R - części rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 6

Wyniki flotacji frakcjonowanej nadawy II

	Wychód γ [%]	Zawar. $SrSO_4$ α [%]	$\gamma \cdot \alpha$	Uzysk $SrSO_4$ [%]
K_1	2,2	10,6	23,3	2,9
K_2	3,0	9,2	27,6	3,5
K_3	3,4	10,2	31,3	3,9
O	89,4	8,0	715,2	89,7
R	2,0	0	0	0
	100,0	8,0	797,4	100,0

Warunki: kwas olejowy 500 g/t w trzech porcjach
kwas taninowy 250 g/t
terpineol 50 g/t
pH = 9,8

Uwagi: bardzo mała szybkość flotacji, zawiesina słabo zdyspergowana.

K_1, K_2, K_3 - koncentraty,
O - odpad,
R - części rozpuszczalne w wodzie.

4.2. Flotacje olejowe

Technika flotacji olejowej pozwala na stwierdzenie, czy w ogóle drogą flotacji możliwe jest rozdzielenie minerałów danego układu. Sposób ten można zastosować nawet w przypadku częściowej koagulacji składników mieszaniny. Uzyskane tą drogą wyniki wykazały, że w przypadku nadawy I praktycznie rzecz biorąc, możliwość taka nie ma miejsca. Natomiast flotacje olejowe nadawy II. wykazały, że w określonych warunkach można uzyskać 3 - - 4-krotne wzbogacenie koncentratu w celestyn. Należy jednak podkreślić, że uzysk tego minerału jest stosunkowo niewielki i oscyluje w granicach 20 - 30%. Z przebadanych, zgodnie z sugestiami literatury zbieraczy alkilo-siarkowych, wszystkie trzy wykazały umiarkowną selektywność w stosunku do celestynu. Zastosowane dodatkowo w procesie flotacji depresory skały płonnej nie spowodowały polepszenia jakości koncentratu i w wyraźnym stopniu wpłynęły na zmniejszenie uzysku. Otrzymane wyniki flotacji olejowych podano w tabeli VII.

Tabela 7

Wyniki flotacji olejowej nadawy I i II

Nr.	Nadawa	Warunki flotacji			Wychód γ [%]	Zawart. $SrSO_4$ α [%]	Uzysk $SrSO_4$ [%]
1	2	3			4	5	6
1	I	Streminal	500 g/t;	pH = 9,2	0	-	-
2	II	Streminal	500 g/t;	pH = 9,0	3,2	20,8	8,5
3	I	Streminal	500 g/t;	pH = 10,4	0	-	-
4	II	Streminal	500 g/t;	pH = 10,5	4,1	38,8	10,4
5	II	Streminal	500 g/t;	pH = 10,8			
		Szkło wodne	1000 g/t;		1,3	3,4	0,6
6	II	Streminal	500 g/t;				
		Kwas taninowy	200 g/t;	pH = 11,0	9,0	27,6	31,8
7	II	Streminal	1000 g/t;	pH = 7,4	0,5	-	-
8	II	Streminal	500 g/t;				
		Kwas szczawiowy	2000 g/t;	pH = 8,4	1,7	36,8	8,0
9	I	Dodecylosulfonian	1000 g/t;	pH = 9,3	0	-	-
10	II	Dodecylosulfonian	500 g/t;	pH = 8,8	3,9	28,4	14,2
11	II	Dodecylosulfonian	500 g/t;				
		Kwas szczawiowy	1000 g/t;	pH = 8,0	1,8	24,4	5,6
12	II	Dodecylosulfonian	1000 g/t;	pH = 8,9	8,1	27,2	28,2
13	II	Dodecylosulfonian	1000 g/t;				
		Kwas szczawiowy	2000 g/t;	pH = 8,3	8,0	25,8	26,5

cd. tabeli 7

1	2	3			4	5	6
14	II	Dodecylosulfonian $SrCl_2$	1000 g/t; 2000 g/t:	pH = 9,0	4,8	2,8	1,7
15	II	Dodecylosulfonian Kwas taninowy	1000 g/t; 200 g/t;	pH =10,1	7,8	28,8	28,8
16	II	Dodecylosulfonian Kwas taninowy	1000 g/t; 500 g/t;	pH =10,2	1,0	29,2	3,7
17	II	Sulfobursztynian	500 g/t;	pH = 9,2	4,5	24,2	14,0
18	II	Sulfobursztynian	1000 g/t;	pH = 9,0	7,4	23,6	22,4
19	II	Sulfobursztynian Kwas taninowy	1000 g/t; 200 g/t;	pH =10,4	2,8	29,3	10,5

5. Podsumowanie

Według (1) za rudę celestynową uważa się materiał zawierający 30% $SrSO_4$, a w skrajnych przypadkach, gdy mamy do czynienie z grubokrystaliczną odmianą celestynu i dla bogatych zasobów, granica bilansowości może dochodzić do 15%. Materiał jaki przebadano w tej pracy nie spełnia tych wymagań. Średnia zawartość celestynu wynosi w nim bowiem 6,0% i minerał ten występuje w postaci bardzo drobnych ziarn. Poza tym skład mineralogiczny badanego materiału jest bardzo niekorzystny, z uwagi na występowanie w nim dużej ilości gipsu, stosunkowo łatwo rozpuszczalnego w wodzie i podnoszącego siłę jonową w pulpie. Maksymalny stopień wzbogacenia, jaki uzyskano w pracy, wynosił 4 przy stosunkowo niskim uzysku. Koncentraty takie nie posiadają żadnej wartości handlowej.

Biorąc powyższe pod rozwagę należy stwierdzić, że badany surowiec w chwili obecnej nie może być traktowany jako źródło celestynu uzyskanego w drodze flotacji.

W chwili obecnej znacznie bardziej korzystnie byłoby zająć się badaniami wzbogacania naturalnego złoża celestynu, pochodzącego z tej samej miejscowości, które zawiera kilkakrotnie większą ilość materiału użytecznego (ok. 30%) w skale, którą można już traktować jako rudę celestynu.

LITERATURA

[1] A. Morawiecki: Nieorganiczne kopaliny chemiczne i ich wykorzystanie gospodarcze. Wyd. Geol. Warszawa 1975.

[2] A. Morawiecki, T. Domaszewska: O celestynie z Czarków nad Nidą. Archiwum Mineralogiczne. T. 20, s. 121-160, 1956.

[3] M. Clement i inni: Untersuchungen über das Flotationsverhalten nichtsulfidischer schwerlöslicher Minerale wie Schwerspat Soelestin und Flusspat. Erzmetall 26, 5, s. 226-229, 1973.

[4] A. Behr: Zum Flotationsverhalten feiner und feinstkörniger Erdalkaliminerale. Freiberger Forschungshefte A. 544, s. 123-139, 1974.

[5] R. Wyman: Barite and celestite flotation. Can. Pat. 914.809, 1972. wp. Chemical Abstracts. 78: 99902 r.

[6] V.A. Glemotski: Some date of celestite flotation. Izw. Akad. N.Tadzhik. SSR Geol.-Khim. 1, s. 51-56, 1961.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЕСТИНА ИЗ ОТВАЛА СЕРНИСТЫХ ОГАРКОВ ЧАРКОВСКОГО РАЙОНА

Р е з ю м е

В статье рассматривается пеновая и масляная флотация испытаемого материала, использующая в виде собирателей: додецилсульфата, сульфосянтарнокислого олеата (Na), стреминала, олейновой кислоты и додецилламина. Результаты ис-

следований показали, что испытаемый материал очень трудно подвергается флотационному обогащению потому, что его минералогический состав сложный и невыгодный.

Максимальная степень обогащения равна " при сравнительно небольшом извлечении целестита. Полученные концентрары не имеют торгового значения. В связи с тем, испытаемый материал не может быть в настоящее время использован в виде родника целестита, получаемого флотационным путем.

THE EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF CELESTITE SEPERATION FROM SULPHIDE CINDER BY FLOATION FROM THE DUMP IN CZARKOWY REGION

S u m m a r y

Froth and oil floatation of the analysed material was performed using the following collectors: sodium dodecylsul sulphate sodium oleicsulphosuccinate "Streminal", oleic acid and dodecylamine. The results obtained indicate that the material under study is hard to enrich by floatation due to a complex mineralogical structure. Maximum degree of enrichment of a concentrate is equeal to 4 with a relatively low yield of celestite. In connection with this the material under study cannot be regarded as a raw material for ceestite enriched by floatation.